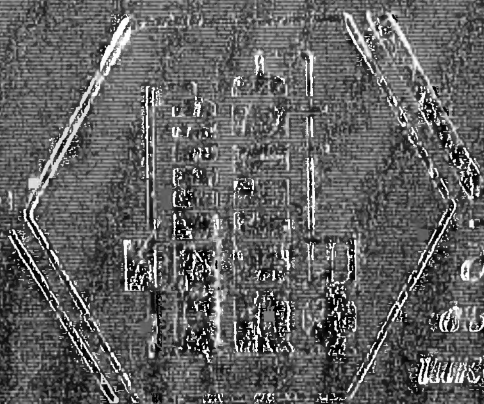
VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM



для высшей школы

А. К. Мановян

Технология переработки природных энергоносителей



А. К. Мановян

ТЕХНОЛОГИЯ переработки природных энергоносителей

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

МОСКВА
«Химия» «КолосС»
2004

УДК 662.6/.9 + 665.6/.7(075.8)
ББК 35.512/.514я73
М23

Редактор *Л. И. Галицкая*

Рецензенты: кафедра химической технологии переработки нефти и газа Астраханского государственного технического университета (зав. кафедрой, проф. *Ф. Р. Исмагилов*); зав. лабораторией технологии переработки газа и конденсата Астраханского научно-исследовательского и проектного института газа, д-р техн. наук, проф., чл.-корр. Российской инженерной академии *Г. В. Тараканов*; зав. кафедой технологии переработки нефти Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина, проф. *В. М. Капустин*

Мановян А. К.

М23 Технология переработки природных энергоносителей. — М.: Химия, КолосС, 2004. — 456 с.: ил. — (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).

ISBN 5—98109—004—9 (АНО «Химия»).

ISBN 5—9532—0219—9 («КолосС»).

Во всех основных аспектах рассмотрены три главных вида невосполняемых источников энергии — природные углеводородные газы, жидкие нефти и твердые органические вещества, к которым относятся природные нефтебитумы, горючие сланцы и каменные угли: их ресурсы, добыча, переработка, свойства, применение. Описаны свойства продуктов переработки — топлив, масел и продуктов специального назначения.

Для студентов химико-технологических вузов и аспирантов — будущих специалистов в области переработки природных энергоносителей, а также для научных и инженерно-технических работников, занятых в этой области.

УДК 662.6/.9 + 665.6/.7(075.8)
ББК 35.512/.514я73

ISBN 5—98109—004—9 (АНО «Химия»)
ISBN 5—9532—0219—9 («КолосС»)

© Издательство «КолосС», 2004
© Мановян А. К., 2004

:траханского госу-
зав. лабораторией
:ого и проектного
ти *Г. В. Тараканов*;
итета нефти и газа

(олосС», 2004
2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 7

Глава 1. Общие сведения об энергоносителях и потребителях топлив 9

1.1. Ресурсы, добыча и переработка энергоносителей 11

1.1.1. Ресурсы и добыча энергоносителей 11

1.1.2. Переработка энергоносителей 14

1.2. Основные потребители топлив 22

1.2.1. Карбюраторные двигатели внутреннего сгорания 23

1.2.2. Дизельные двигатели внутреннего сгорания 25

1.2.3. Стационарные газотурбинные установки 27

1.2.4. Авиационные турбокомпрессорные воздушно-реактивные двигатели 28

1.2.5. Жидкостные ракетные двигатели 30

1.3. Химмотология 32

Глава 2. Свойства топлив и масел и их химмотологическое значение 33

2.1. Газовые топлива 37

2.1.1. Природные газы 37

2.1.2. Вторичные предельные газы 42

2.2. Бензины 44

2.2.1. Основные требования к физико-химическим свойствам бензинов 44

2.2.1.1. Автомобильные бензины 45

2.2.1.2. Авиационные бензины 50

2.2.2. Детонационная стойкость бензинов 52

2.2.3. Антидетонационные присадки 57

2.2.4. Перспективы получения высокооктановых бензинов 58

2.2.4.1. Ароматические углеводороды 59

2.2.4.2. Алкилбензин 60

2.2.4.3. Сложные эфиры 61

2.2.4.4. Спирты 62

2 2.5. Производство бензинов 63

2.3. Реактивные топлива 66

2 3.1. Марки реактивных топлив США и России 66

2 3.2. Основные требования к физико-химическим свойствам реактивных топлив 68

2.3.3. Ракетные топлива 75

2.3.4. Получение и перспективы производства реактивных топлив 75

2.4. Дизельные топлива 77

2.4.1. Основные требования к физико-химическим свойствам дизельных топлив 81

2.4.2. Получение и перспективы производства дизельных топлив 87

2.5. Печные и газотурбинные топлива 92

2.5.1. Топливо печное бытовое 92

2.5.2. Газотурбинные топлива 93

2.6. Судовые тяжелые дизельные топлива и котельные топлива 95

2.6.1. Судовые тяжелые дизельные топлива 95
2.6.2. Котельные топлива 97
2.6.2.1. Основные требования к физико-химическим свойствам котельных топлив ... 99
2.6.2.2. Перспективы производства котельных топлив 104
2.7. Масла 106
2.7.1. Моторные масла 106
2.7.2. Трансмиссионные масла 111
2.7.3. Гидравлические масла 114
2.7.4. Энергетические масла 115
2.7.5. Индустриальные масла 117
2.7.6. Пластичные смазки 120
2.8. Нефтепродукты специального назначения 125
2.8.1. Жидкие парафины 125
2.8.2. Нефтяные битумы 127
2.8.3. Технический углерод 131
2.8.4. Нефтяной кокс 133
2.8.5. Нефтяные растворители 134
2.8.6. Осветительный керосин 136
2.8.7. Парафины, церезины и вазелины 137
2.8.8. Смазочно-охлаждающие жидкости 139
2.8.9. Пластификаторы и мягчители 142
Глава 3. Процессы получения топлив из газов 143
3.1. Переработка первичных (природных) углеводородных газов 145
3.1.1. Очистка газа от вредных примесей 147
3.1.2. Получение и утилизация сероводорода 152
3.1.3. Глубокая осушка газа 159
3.1.4. Извлечение тяжелых углеводородов 162
3.1.5. Извлечение гелия 166
3.1.6. Стабилизация и переработка газовых конденсатов 167
3.2. Переработка вторичных предельных газов 168
3.3. Переработка вторичных непредельных газов 174
3.3.1. Получение МТБЭ 176
3.3.2. Алкилирование изобутана бутиленами 177
3.3.3. Алкилирование ПАФ (фракции C_{5+}) 182
Глава 4. Процессы получения топлив, масел и их компонентов из нефти 185
4.1. Первичная перегонка нефти 188
4.1.1. Схемы первичной перегонки нефти и получаемые продукты 189
4.1.2. Проблемы глубокой вакуумной перегонки нефтяных остатков 193
4.1.3. Аппаратурное оформление 197
4.2. Каталитический риформинг бензина 199
4.2.1. Каталитический риформинг на получение бензина 199
4.2.2. Каталитический риформинг на получение ароматических углеводородов 208
4.3. Каталитический крекинг 211
4.4. Термодеструктивные процессы 235
4.4.1. Термокрекинг и висбрекинг 235
4.4.2. Коксование нефтяных остатков 240
4.5. Гидрокрекинг 250
4.5.1. Гидрокрекинг остатков 255
4.5.2. Получение масел гидрокрекингом 258

4.5.3. Тенденции развития гидрокрекинга 260
4.6. Процессы очистки топлив 262
4.6.1. Защелачивание 262
4.6.2. Демеркаптанизация 263
4.6.3. Гидроочистка 264
4.6.4. Гидродеароматизация нефтепродуктов 274
4.6.5. Гидродеметаллизация нефтяных остатков 276
4.6.6. Депарафинизация дизельных топлив 276
4.7. Производство водорода 282
4.7.1. Основные методы производства водорода 283
4.7.2. Очистка и концентрирование водорода 287
4.8. Производство масел 290
4.8.1. Деасфальтизация гудрона пропаном 293
4.8.2. Селективная очистка масел 297
4.8.3. Депарафинизация масел 300
4.8.4. Обезмасливание гача (петролатума) 305
4.8.5. Гидродоочистка масел 307
4.8.6. Альтернативные технологии получения масел 309
4.8.7. Дополнительная очистка масел 311
4.8.7.1. Адсорбционная очистка 311
4.8.7.2. Контактная доочистка 312
4.8.7.3. Кислотно-контактная и кислотно-щелочная очистка 314
4.9. Производство нефтепродуктов специального назначения 315
4.9.1. Производство битумов 315
4.9.2. Получение технического углерода 320
4.9.3. Получение пластичных смазок 322
4.9.4. Производство растворителей, осветительного керосина и пластификаторов 327
4.9.5. Получение смазочно-охлаждающих жидкостей 329
4.10. Комбинирование технологических процессов 330
4.10.1. Пути углубления переработки нефти 330
4.10.2. Основные комбинированные установки 336
4.10.3. Поточные схемы современных НПЗ 348
4.11. Получение товарных топлив и масел 350
4.11.1. Расчет рецептуры 350
4.11.2. Приготовление контрольного образца 352
4.11.3. Приготовление промышленной товарной партии топлива 353
4.11.4. Присадки к топливам и маслам 354
4.11.5. Приготовление различных товарных топлив и масел 362

Глава 5. Переработка тяжелых нефтей и ожижение углей 367

5.1. Переработка тяжелых высоковязких нефтей 370
5.2. Извлечение и переработка природных нефтебитумов и сланцев 376
5.3. Получение моторных топлив из углей 382
5.3.1. Основные понятия. Виды твердых горючих ископаемых 382
5.3.2. Подготовка углей к переработке 387
5.3.3. Назначение процессов переработки угля 389
5.3.4. Термические процессы переработки угля 392
5.3.4.1. Полукоксование 392
5.3.4.2. Коксование углей 396
5.3.5. Термокаталитический метод переработки угля 406

5.3.5.1. Газификация твердых топлив 406
5.3.5.2. Синтез углеводородов 418
5.3.5.3. Синтез метанола 425
5.3.5.4. Синтез бензина и высокооктановых добавок к нему из метанола 427
5.3.6. Гидрокаталитический метод (прямое гидрирование угля) 429
5.3.6.1. Приготовление угольной пасты и ее гидрирование 431
5.3.6.2. Гидрокрекинг широкой фракции жидкофазного гидрирования угля 439
5.3.6.3. Очистка газов и общий материальный баланс гидрирования угля 444
5.3.6.4. Гидрирование смол 448
5.3.6.5. Перспективы процесса гидрирования твердых горючих ископаемых 449
Библиографический список 453

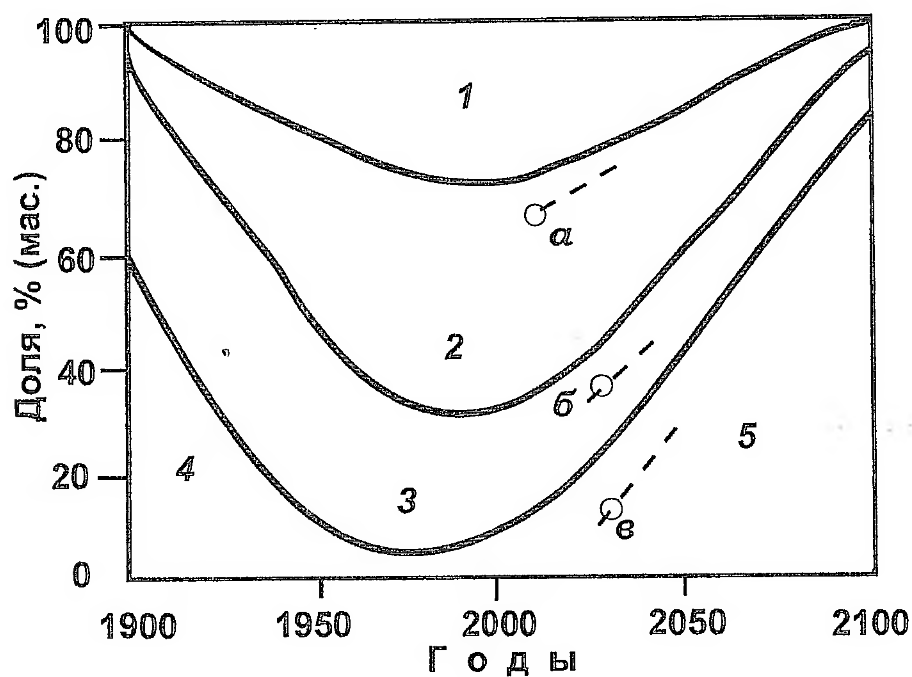
406
418
425
427
429
431
439
444
448
449
453

ПРЕДИСЛОВИЕ

На протяжении всей истории существования человечества понятия "человек" и "энергия" были неразделимы. С того времени когда человек научился добывать огонь, началось осознанное использование различных видов энергии, и этот процесс продолжается до наших дней.

Не останавливаясь на восполняемых источниках энергии (солнечная энергия, энергия движущихся масс воздуха и воды, атомная энергия и др.), удельный вес которых в общем энергетическом балансе пока невелик, рассмотрим три основных невосполняемых источника энергии – природные углеводородные газы, жидкие нефти и твердые органические вещества, к которым относятся природные нефтебитумы, горючие сланцы и каменные угли.

На рисунке показано изменение доли различных видов энергоносителей в общем энергопотреблении за отрезок времени 200 лет по одному из прогнозов, сделанному в начале 80-х годов. В те годы предполагалось, что пик потребления угля пришелся на 70-е годы, пик потребления нефти – на 80-е годы, а газа – на 90-е годы. В наши дни уже ясно, что эти прогнозы не совсем сбылись. Добыча газа и теперь предполагает быть максимальной. Потребление нефти в общем энергетическом балансе хотя и упало, но не так резко, как это прогнозировалось. То же самое касается и угля. Поэтому если скорректировать на 2000-й год доли



Доля источников энергии в общем энергопотреблении:
1 – природный газ; *2* – нефть; *3* – уголь; *4* – вода, ветер, дрова; *5* – атомная и другие восполняемые источники энергии;
а, *б*, *в* – точки фактической доли на 2000 г., корректирующие общую картину

каждого вида энергоносителей (точки *а, б, в*), то динамика будет несколько иной.

Исходя из этого мы знаем, что три главных вида невосполняемых источников энергии – газ, нефть и уголь – продолжают играть решающую роль в энергетическом балансе, и поэтому сохраняют актуальность вопросы технологии их переработки.

Сырые природные энергоносители, добываемые из недр земли, после очистки и предварительной подготовки перерабатываются в основном в топлива (85–90 %), а также в масла и специальные продукты.

Все они играют чрезвычайно большую роль в экономике каждой страны, поскольку энергия, которую они дают, является основой промышленности, сельского хозяйства, всех видов транспорта и быта человека. Представить себе современную жизнь без энергоносителей невозможно. Малейшие сбои в энергоснабжении ведут к серьезным последствиям. Наглядный пример тому – энергетический кризис, потрясший Америку в 1973 г., когда вся страна почувствовала, что значит для нее обеспечение топливными ресурсами. Особенно это относится к жидким, нефтяным топливам, без которых не могут обходиться современная промышленность и население (а в авиации они вообще незаменимы).

В настоящее время во всех странах внимательно следят за состоянием ресурсов различных энергоносителей и за их потреблением, чтобы видеть перспективы и своевременно прогнозировать энергопотребление.

В книге последовательно изложены следующие вопросы.

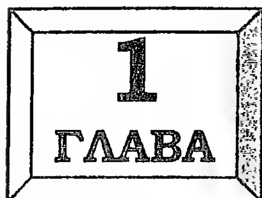
В главе 1 отражены ресурсы и добыча энергоносителей (природных газов, нефти и угля), а также общая схема их переработки; основные потребители топлив, в частности, моторных топлив, и перспективы развития моторостроения.

В главе 2 приведены свойства топлив и других продуктов, полученных из газов, нефти и угля, и разъяснено их химмотологическое значение.

В главе 3 описаны процессы получения топлив из газов – как первичных (природных и заводских), так и вторичных (заводских).

Глава 4 посвящена процессам получения топлив, масел и их компонентов из нефти. В ней описаны и проанализированы основные процессы – такие, как первичная перегонка, каталитический крекинг и риформинг, термодеструктивные и гидрогенизационные процессы, включая производство водорода, а также комбинирование технологических процессов и получение товарных топлив.

Наконец, в главе 5 освещены проблемы переработки природных нефтебитумов и ожижения углей.



ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯХ И ПОТРЕБИТЕЛЯХ ТОПЛИВ

1.1. Ресурсы, добыча и переработка энергоносителей
1.2. Основные потребители топлив
1.3. Химмотология

1.1. РЕСУРСЫ, ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

1.1.1. РЕСУРСЫ И ДОБЫЧА ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Углеводородные газы. Мировые запасы природного углеводородного газа оцениваются в 142 трлн м^3 (115 млрд т) [2]. К этому следует еще добавить ориентировочные оценочные запасы 180 трлн м^3. Из общих запасов 142 трлн м^3 примерно 55 приходится на страны СНГ. По остальным регионам запасы таковы (в трлн м^3):

Ближний Восток	45
Американский континент	15
Азия и Тихий океан	10
Африка	10
Западная Европа	6

Годовая добыча газа по состоянию на 1995 г. составила (в млрд м^3):

Всего (мировая добыча)	2200	
В том числе:		
в странах СНГ	730	34 %
в США	563	26 %
в Канаде	170	8 %
в Нидерландах	80	3,6 %

Из природного газа извлекается широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), которой в мире всего получают 260 млн м^3/год. По отдельным странам это количество распределяется так (в млн м^3/год):

США	100	39 %
Канада	50	23 %
Мексика	23	9 %
СНГ	18	7 %

Газ является предметом широкого экспорта и благодаря развитой сети газопроводов им торгуют многие страны. Ниже приведены объемы экспорта и импорта газа (в млрд м^3/год):

Страны-экспортеры (всего 400 млрд м^3/год)		Страны-импортеры	
Россия	160 (38 %)	Украина	72
Канада	58 (14 %)	США	60
Туркмения	38 (9 %)	Германия	55
Нидерланды	35 (8 %)	Япония	49

Алжир	33 (8 %)	Италия	30
Индонезия	30 (7 %)	Франция	29
Норвегия	25 (6 %)	Беларусь	15

В России гигантом газовой промышленности является Газпром, который обладает разведанными запасами газа около 50 трлн м^3. Добывает Газпром порядка 580 млрд м^3/год, из которых 160 млрд м^3/год экспортирует в разные страны.

Доля основных регионов в общей добыче газа Газпромом следующая:

Тюменская обл.	86 %
Оренбургская обл.	5,6 %
Астраханская обл	2,0 %

Астраханская область стала газодобывающим регионом недавно (12 лет назад) и сейчас там добывают порядка 10 млрд м^3/год газа, а поскольку месторождение – газоконденсатное, то одновременно получают около 3 млн м^3/год газового конденсата.

По оценке запасов газа в России, при нынешнем уровне добычи (без обеспечения прироста) запасов этих хватит примерно на 80 лет, поэтому к газу нужно относиться бережно, помня, что газ – это национальное богатство России. Газ – это не только промышленное топливо (для электростанций), в первую очередь газ – это бытовое топливо (особенно в деревнях) и топливо для нужд химии и металлургии.

Нефть. Термин нефть включает в себя жидкие продукты широкого диапазона качества. Сюда входят сверхлегкие нефти (газовый конденсат, нефти с содержанием светлых фракций более 80 %), обычные нефти (плотностью 0,80–0,95) и сверхтяжелые нефти (высоковязкие нефти и природные нефтебитумы).

Мировые запасы нефти оцениваются следующими цифрами (в млрд т):

Газовый конденсат	1,0–1,5	(извлекаемые – 1,0)
Обычные нефти	220–280	(извлекаемые – 100)
Сверхтяжелые нефти	650–730	(извлекаемые – 350)

В скобках показаны извлекаемые запасы, которые примерно в 2 раза ниже общих.

Запасы обычной нефти распределены следующим образом (в %):

На Ближнем и Среднем Востоке	~ 60
В Южной и Северной Америке	~ 15
В странах СНГ и Китае	~ 12
В Африке	~ 8
В остальных странах	~ 5

Запасы сверхтяжелых нефтей сосредоточены в основном в Канаде, Венесуэле и на территории СНГ.

Мировая добыча нефти существенно менялась и меняется по годам. Начало добычи относят к 1860 г. В 1910 г. ее добывалось всего 50 млн т/год, в 1950 г. – 570 млн т/год, а затем наступил бурный рост добычи нефти. Таким образом, динамика добычи нефти выглядит следующим образом (в млн т/год):

1910 г.	50
1950 г.	570
1960 г.	1060
1970 г.	2310
1978 г.	3240

После этого разразился мировой энергетический кризис, и мировая добыча нефти резко сократилась (до 2750 млн тн/год), а затем снова медленно стала нарастать.

За всю историю добычи нефти с 1860 г. ее извлечено и переработано примерно 70 млрд т.

В СССР в период 1985–88 гг. нефти добывалось около 600 млн т/год. После распада СССР добыча существенно упала и в 1995 г. в России она составила 300 млн т/год, в том числе (по компаниям), в млн т/год:

Лукойл	56	Сибнефть	20
ЮКОС	36	Башнефть	18
Сургут	33	Роснефть	13
Татнефть	25	ОНАКО	8
Сиданко	23	Коми ТЭК	5
Тюмень НК	23	ЮНКО	0,6

Сведения о добыче высоковязких нефтей и природных нефтебитумов крайне ограничены. Можно лишь с определенным приближением сказать, что в наиболее богатых этими природными ресурсами странах данные по добыче таковы:

Канада	Высоковязкие нефти – 20 млн т/год Природные нефтебитумы (органическая масса) – 15 млн т/год
Венесуэла	В сумме высоковязкие нефти и природные нефтебитумы – 30 млн т/год
Россия (Татарстан)	Высоковязкие нефти – 0,8 млн т/год

Таким образом, запасов нефтей на земле (разведанных) хватит примерно на 100–120 лет (включая тяжелые нефти) без учета того, что запасы эти прирастают хотя и с отставанием в сравнении с добычей. Если же учесть прирастание запасов нефти, то "нефтяной век" растянется еще на 150–200 лет.

Уголь. Понятие "уголь" – также обобщающее, поскольку каменные угли бывают самого разного качества – от бурых до антрацитов.

Мировые геологические запасы углей составляют (в млрд т):

В целом	> 14 000
Из них:	
каменные	9400
бурые	4600

Из этого количества примерно 57 % запасов сосредоточено в Азии, 30 % – в Северной Америке, остальное – в разных странах.

Общие геологические запасы углей в СНГ составляют 6800 млрд т, из которых 4700 – каменные угли, а 2100 – бурые.

Основные районы угледобычи – Донбасс, Кузбасс, Воркута, Западная и Восточная Сибирь, Дальний Восток и др.

Добыча угля в Российской Федерации составляет примерно 700 млн т/год, причем за последние годы она стала снижаться из-за нерентабельности и закрытия многих шахт.

1.1.2. ПЕРЕРАБОТКА ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Общая схема переработки природных энергоносителей приведена на рис. 1.1. Схема, конечно, условна, но она дает представление о том, какими процессами ведется переработка и, в конечном итоге, какие продукты получают из газа, нефти и угля.

Природный газ добывается как в виде метан-этановой смеси, не содержащий конденсата (менее 10 мл/м^3), так и в виде метан-этан-пропановой смеси с примесью бутана, выносящей из недр 20 мл/м^3 и более (до 400 мл/м^3) конденсата широкого фракционного состава.

После стабилизации и отделения конденсата газ подвергается серии очисток, продукты которых находят самостоятельное значение, а очищенный газ используется как бытовое, печное и моторное топливо, а также для различных нужд нефтехимии (производство ароматических веществ, белково-витаминных концентратов и др.).

В 1991 г., когда Россия стала самостоятельным государством, она сохранила свое лидерство как газодобывающая страна, и, несмотря на общий спад производства, добыча и использование природного газа не претерпели спада. Это обусловлено следующими факторами [4]:

1) по-прежнему природный газ является предметом наибольшего экспорта; появился новый вид экспорта – в страны СНГ, по территории которых газ идет в Западную Европу;

2) природный газ в экономике России – это в первую очередь топливо общего назначения в металлургии, химии и нефтехимии и в быту; это наиболее удобное в использовании и пока еще относительно дешевое топливо;

3) природный газ как химическое сырье занимает важное место в экономике России; это в первую очередь – производство этилена, производство водорода паровоздушной конверсией метана, это и биосинтез кормового белка из метана и этана;

4) идет интенсивное наращивание использования природного газа как высокооктанового моторного топлива взамен бензина, о чем будет сказано далее;

5) природный газ ряда месторождений содержит в своем составе большое количество экологически и энергетически вредных примесей (сероводород, углекислота, азот, гелий), отделяемых в процессе переработки газа, но являющихся одновременно ценными продуктами.

Нефти разной плотности (в диапазоне от 780 до 950 кг/м^3) перерабатываются с применением различных технологических процессов и при этом получаются предельные и непредельные газы, бензиновая, керосиновая и дизельная фракции, а также вакуумный газойль и гудрон. Они, в свою очередь, подвергаются вторичным процессам переработки, в результате которых получаются самые разные продукты переработки нефти, показанные на схеме (см. рис. 1.1).



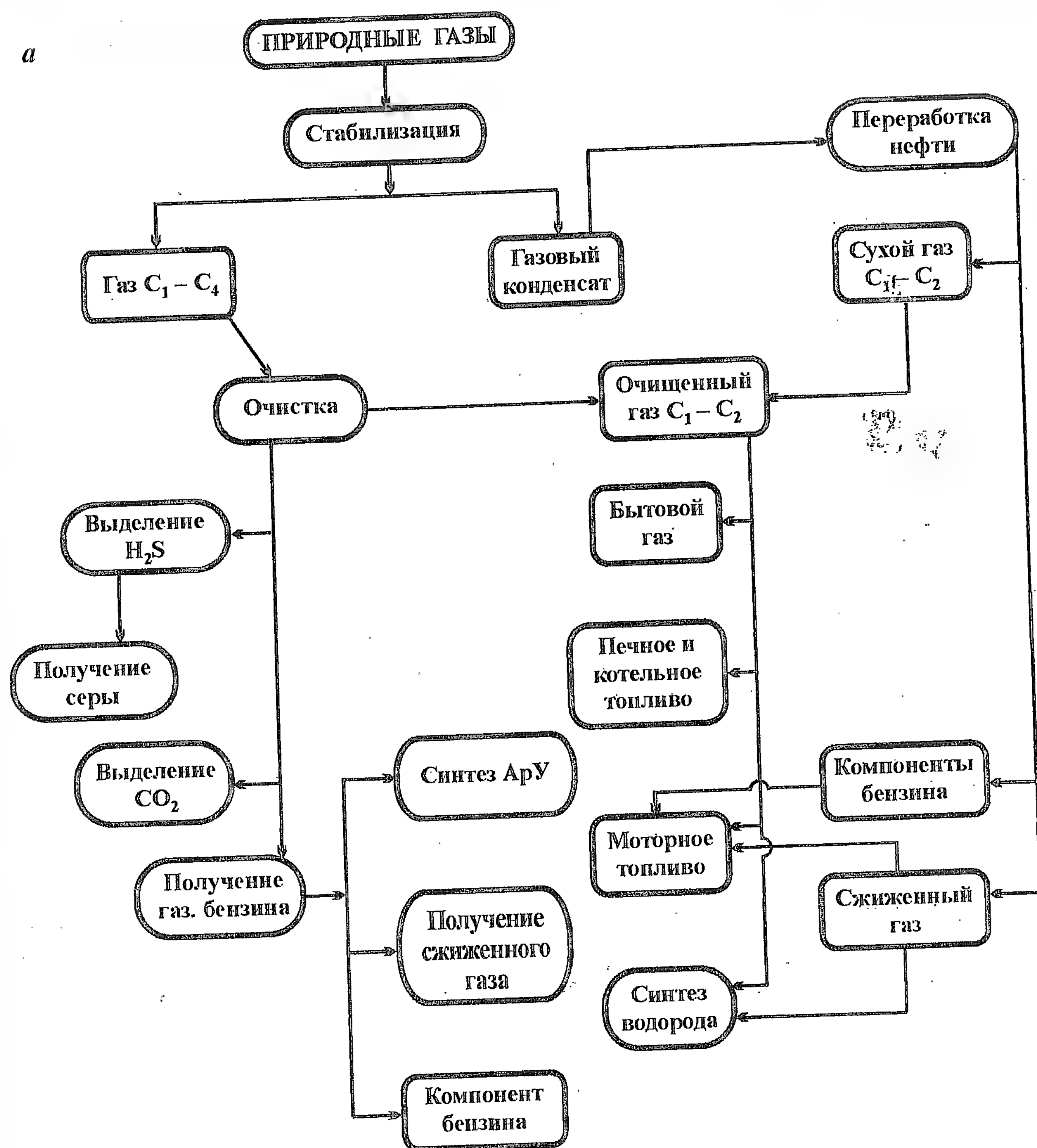


Рис. 1.1. Схема переработки природных энергоносителей:
а – газа; *б* – нефти; *в* – угля;
АрУ – ароматические углеводороды; ППФ, ББФ, ПАФ – пропан-пропиленовая, бутан-бутиленовая и пентан-амиленовая фракции соответственно; ГО – гидроочистка; КР – каталитический риформинг; ДП – депарафинизация; КК – каталитический крекинг; ДА – деасфальтизация; СлО – селективная очистка; ГДА – гидродеароматизация; НХС – нефтехимический синтез; ИЖТ – искусственное жидкое топливо; синтез по Ф-Т – синтез по Фишеру – Тропшу

Переработка нефти в мировом масштабе характеризуется данными, приведенными в табл. 1.1.

Средняя мощность НПЗ по сырой нефти составляет: в целом в мире – 6 млн т/год, в СНГ – 11 млн т/год, в Америке – 5 млн т/год.

б

НЕФТИ

Переработка природных газов

Газовый конденсат

Предельные газы

Бензиновая фракция

Очищенный газ $C_1 - C_2$

Сухой газ $C_1 - C_2$

Непредельные газы

Бытовой газ

Сжиженный газ

ППФ

ПАФ C_{5+}

Моторное топливо

C_{5+}

ББФ

Получение МТАЭ

Синтез водорода

Изомеризация

Получение МТБЭ

Алкилирование

КР

Компонент бензина

Алкилирование

Полимеризация

Компоненты бензина

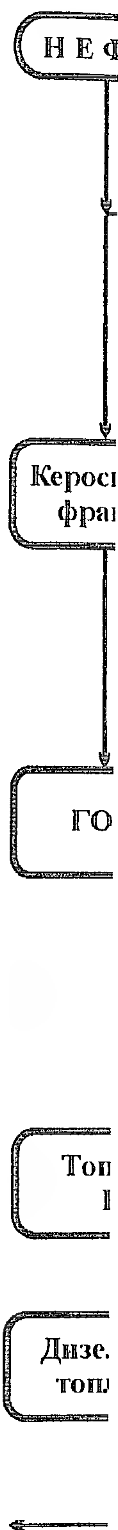


Рис. 1.1. Продолжение

Очень важной величиной является доля, которую составляют процессы вторичной переработки нефти от первичной перегонки нефти. Эта доля по трем важным странам (в %) приведена в табл. 1.2.

Из табл. 1.2 следует, что по всем основным процессам Россия уступает ведущим странам, особенно по крекингу и гидрогенизационным процессам.

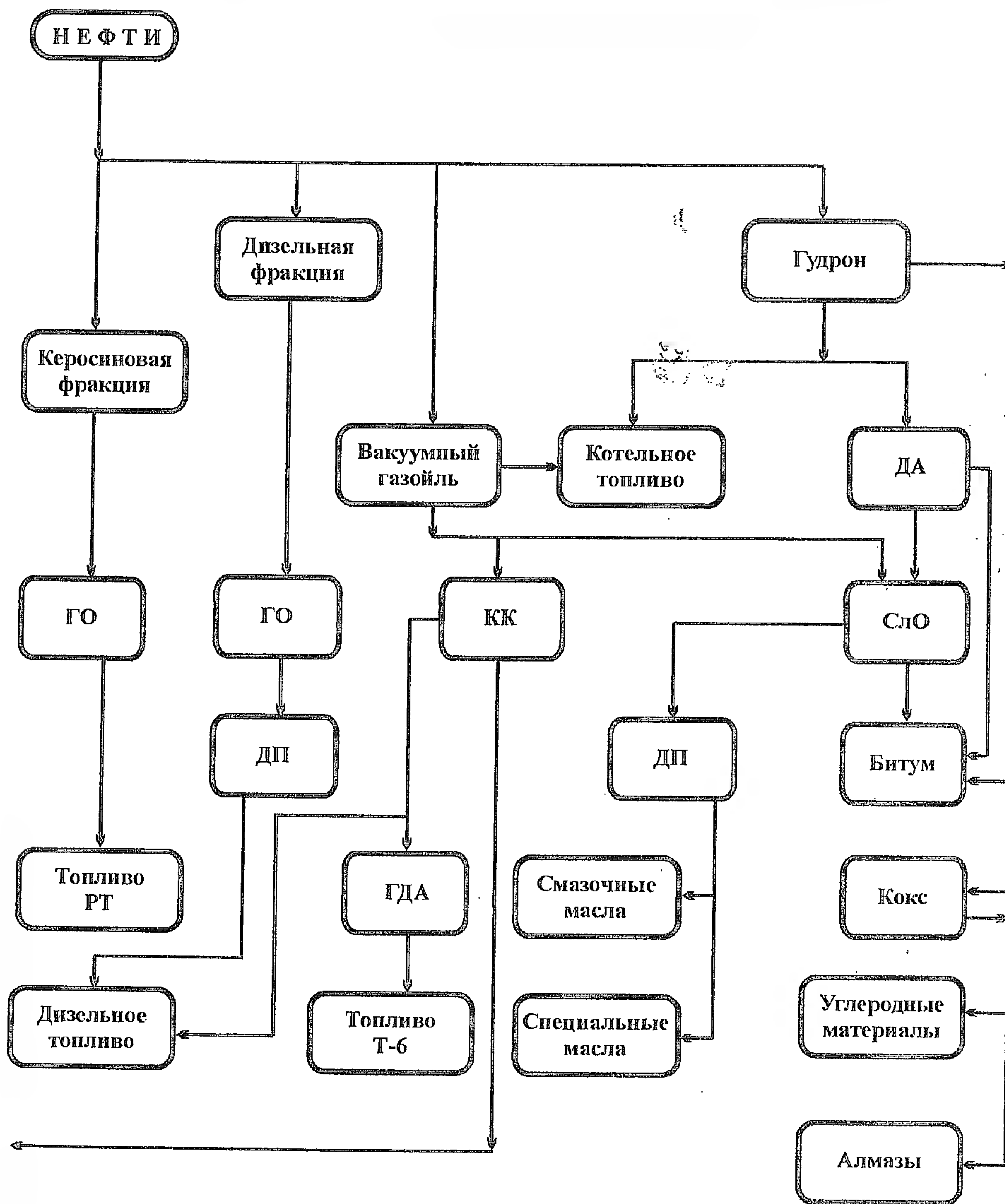


Рис. 1.1. Продолжение

В табл. 1.3 представлено распределение мощностей по переработке нефти в СНГ.

Из табл. 1.3 видно, что больше половины НПЗ и всех мощностей по переработке нефти находится в России.

Из-за спада в добыче нефти за последние годы и увеличения продажи нефти на экспорт загрузка мощностей по нефти в России снизилась до уровня порядка 180–200 млн т/год.

в

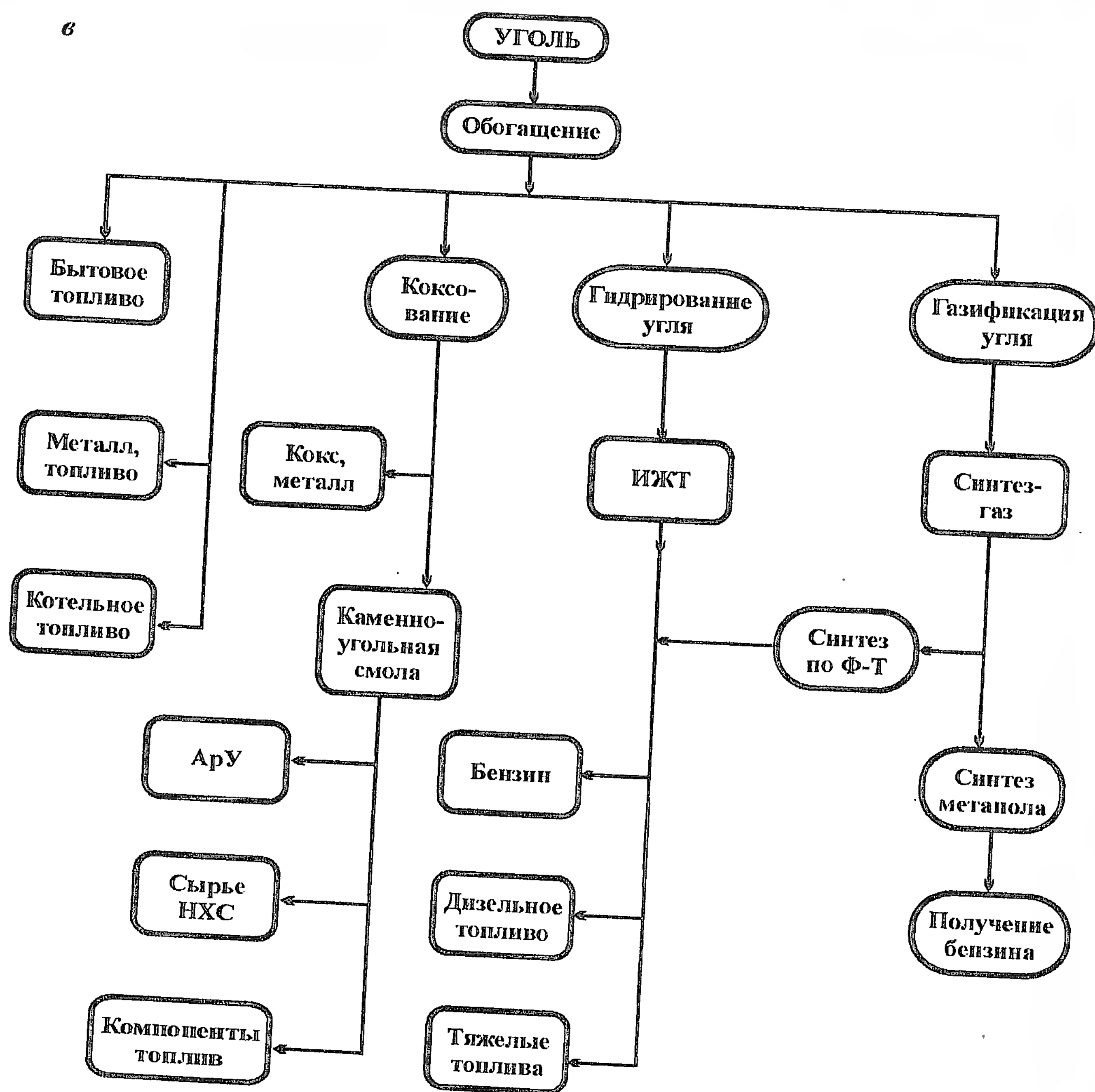


Рис. 1.1. Окончание

Таблица 1.1. Распределение мощностей по переработке нефти в мире

Регионы мира	Число НПЗ	Установленная мощность, млн т/год				
		АТ	ВТ	каталитический крекинг	каталитический риформинг	гидро-очистка
Азия и страны Тихоокеанского региона	115	550	145	110	63	148
Западная Европа	100	650	248	105	100	230
Восточная Европа	53	582	167	24	70	154
Средний Восток	32	260	71	11	18	52
Африка	24	123	21	10	13	21
Америка	246	1250	540	380	236	560
Всего	570	3358	1193	640	502	1165

Примечание: НПЗ – нефтеперерабатывающий завод, АТ – атмосферная перегонка нефти, ВТ – вакуумная перегонка нефти.

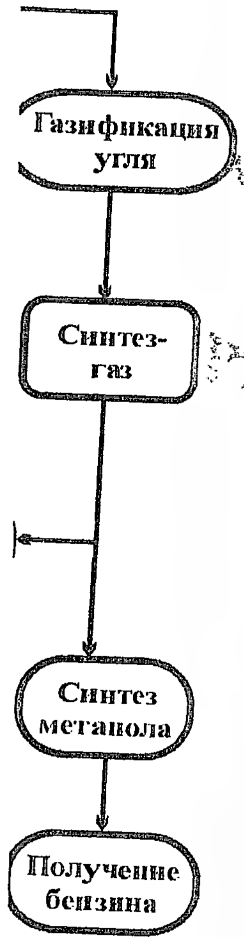


Таблица 1.2. Доля процессов вторичной переработки нефти (в % от первичной перегонки)

Процессы	Россия	Англия	США
Каталитический риформинг	8,7	18,0	21,2
Каталитический крекинг	4,1	23,5	31,7
Термокрекинг	3,2	8,2	12,4
Гидроочистка	15,7	41,7	39,5
Гидрокрекинг	0,2	2,8	7,9
Гидропереработка	0,6	5,7	13,3
Алкилирование	0,2	5,1	6,3
Изомеризация	–	4,0	5,0

Таблица 1.3. Распределение мощностей по переработке нефти в странах СНГ

Страны СНГ	Число НПЗ	Мощность всех НПЗ	
		млн т/год	%
Россия	29	328	65,8
Украина	6	58	11,8
Беларусь	2	39	7,8
Азербайджан	2	19	3,8
Казахстан	3	18	3,6
Литва	1	12	2,4
Туркменистан	2	11	2,2
Узбекистан	2	8	1,6
Грузия	1	5	1,0
Всего	48	499	100,0

Потребление нефтепродуктов в России характеризуется следующими данными (в млн т/год):

1990 г. – 250   2005 г. – 155
1994 г. – 135   2010 г. – 165
1995 г. – 136   2015 г. – 175
2000 г. – 140   2020 г. – 190

После 1990 г. (распад СССР) в России произошел резкий спад в потреблении, но в последующие годы он начал постепенно возрастать и по прогнозу в 2020 г. достигнет 190 млн т/год.

Ниже перечислены основные особенности развития нефтепереработки в России [3, 4]:

1) сдерживание темпов роста единичных мощностей основных технологических процессов. Сейчас максимальные мощности составляют: АВТ – 6–8 млн т/год, каталитический крекинг – 2,0 млн т/год, каталитический риформинг – 1,2 млн т/год, коксование – 1,5 млн т/год, гидроочистка – 2,0 млн т/год и т.д. Мощности строящихся установок не должны превосходить эти, а подчас должны быть меньшими;

2) реконструкция действующих мощностей по современным схемам и техническое перевооружение установок с одновременной интенсификацией технологических процессов;

3) внедрение процессов углубленной переработки мазута на моторные, топлива, что позволит увеличить выработку этих топлив на 20–30 %.

Для справки: углубление переработки нефти на 1 % потребует затрат в 15–20 раз меньше, чем увеличение добычи нефти на тот же 1 %.

4) наращивание мощностей по производству этилена, ароматических соединений кокса, жидких парафинов как важнейших видов сырья для нефтехимии и цветной металлургии;

5) выработка новых высокоэффективных катализаторов и цеолитов как важнейших компонентов всех каталитических процессов, позволяющих повысить качество и объем выпускаемой продукции;

6) интенсивное внедрение микропроцессорной техники в управление технологическими процессами, позволяющее повысить точность введения процессов и избавиться от громоздких щитов управления;

7) повышение качества вырабатываемых базовых масел при сохранении объема их выработки и резкое наращивание производства разных присадок к ним, с тем, чтобы довести уровень качества масел до зарубежного; одновременное проведение унификации марок масел;

8) наращивание мощностей по производству водорода, чтобы шире внедрить процессы гидрокрекинга, гидродеароматизации и гидроочистки (недостаточные ресурсы чистого водорода или водородсодержащего газа чистотой 85–90 % являются серьезным тормозом развития большинства гидрогенизационных процессов);

9) значительное расширение применения сжатого природного газа (СПГ) и сжиженного нефтяного газа (СНГ) в автотранспорте с целью экономии бензина и снижения затрат на его производство;

10) увеличение доли грузового автотранспорта с дизельными двигателями до 60–65 %, что позволит за счет экономичности двигателей сэкономить 18–20 % топлива и высвободить 20–25 % бензина.

Уголь является твердым энергоносителем. Угли сильно различаются по концентрации органической массы (от бурых углей до антрацитов). Они добываются в основном подземным способом и требуют предварительного обогащения до своего применения.

Применяется уголь как бытовое топливо, как котельное и промышленное печное топливо для металлургических печей.

Три других применения угля связаны с получением жидких органических продуктов – это коксование, газификация и гидрирование угля.

При коксовании получают каменноугольную смолу – высокоароматизированный жидкий продукт, находящий применение в основном для нужд нефтехимии.

При полной газификации угля получают синтез-газ (смесь $CO+H_2$), из которого после очистки путем синтеза по Фишеру – Тропшу получают широкую

гамму углеводородов (топлив), либо синтезируют метанол (фирма "Мобил"). Метанол используется как готовый продукт или из него получают бензин.

При прямом гидрировании угля получают широкую фракцию искусственного жидкого топлива (ИЖТ), из которого так же, как из нефти, получают различные виды топлив.

Получение ИЖТ гидрированием и газификацией угля имеет пока ограниченное применение из-за высокой себестоимости готовых продуктов, намного превышающей себестоимость продуктов из нефти. В будущем, когда запасы нефти и газа начнут иссякать, технология производства ИЖТ станет рентабельной.

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОТРЕБИТЕЛИ ТОПЛИВ

Все топлива, вырабатываемые из нефти или газа, делятся на две группы:

- **моторные топлива**, предназначенные для двигателей внутреннего сгорания (ДВС), преобразующих энергию топлива в механическую работу;
- **немоторные топлива**, предназначенные для печей, котлов и т.д., преобразующих энергию топлива в тепловую энергию другого энергоносителя – пара, горячей воды, горячего металла и др.

Что касается потребителей немоторных топлив, то, несмотря на большое разнообразие, их можно обозначить одним термином – "печи". Термин "печи" в данном случае объединяет такие конверторы тепла, как бытовые печи, разнооб-

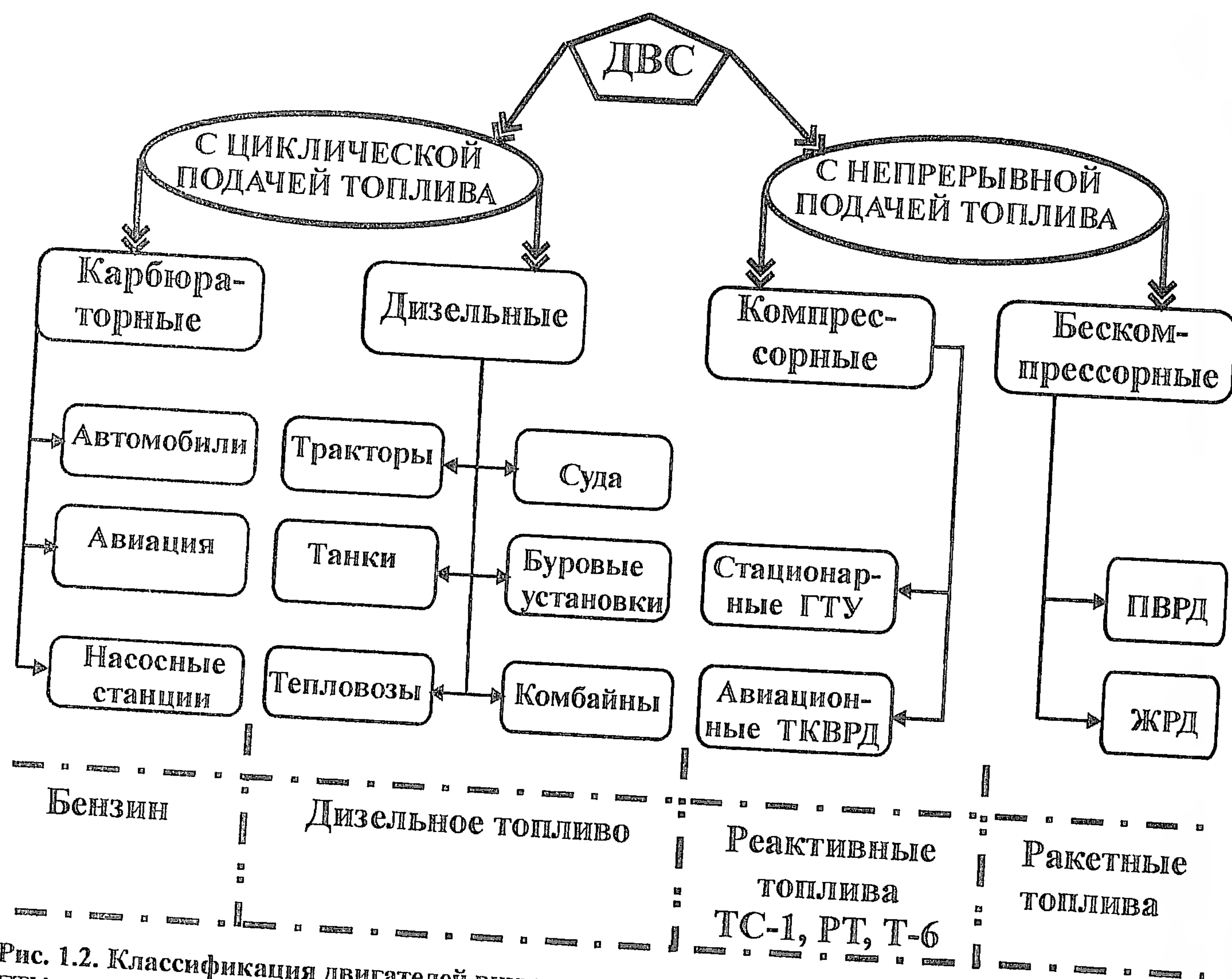


Рис. 1.2. Классификация двигателей внутреннего сгорания (ДВС):
ГТУ – газотурбинная установка; ТКВРД – турбокомпрессорный воздушно-реактивный двигатель; ЖРД – жидкостный реактивный двигатель; ПВРД – прямоточный воздушно-реактивный двигатель

разные промышленные печи, топки котельных установок и различных сушильных установок и т.д.

Устройство таких печей, конечно, различно, но сжигание топлива в них происходит по одному и тому же принципу: как можно более полное сгорание и как можно более эффективное преобразование тепловой энергии топлива в тепловую энергию целевого энергоносителя (пара, расплавленного или нагретого металла, горячей воды и др.).

Потребители моторных топлив намного разнообразнее – и по принципу действия, и по конструктивному исполнению. Чтобы лучше понять требования, предъявляемые к моторным топливам, остановимся на рассмотрении этих потребителей несколько подробнее.

На рис. 1.2 приведена классификация основных потребителей моторных топлив – двигателей внутреннего сгорания (ДВС) – по принципу действия. Под каждым типом двигателей указаны виды топлива, используемого в таком двигателе.

Кроме того, ДВС делят по областям применения: транспортные и стационарные:

- **транспортные** – это двигатели наземных (автомобили, тракторы, тепловозы и др.), водных (все типы кораблей), воздушных (самолеты, вертолеты) транспортных средств;
- **стационарные** – это двигатели буровых установок, насосных станций, электрических станций и др.

Рассмотрим кратко принципиальное устройство основных типов двигателей, параметры их работы и эксплуатационные характеристики.

1.2.1. КАРБЮРАТОРНЫЕ ДВС

Основной отличительный принцип этих двигателей – образование топливно-воздушной смеси (ТВС) вне цилиндра двигателя, сжатие ТВС в цилиндре и принудительное ее зажигание. Для образования ТВС имеется устройство – карбюратор. Он устроен так, что в поток засасываемого в цилиндр воздуха под действием создаваемого разрежения через жиклер подсасывается определенная порция бензина; по пути в цилиндр она испаряется, образуя ТВС.

Цикл работы карбюраторного ДВС (рис. 1.3) следующий:

а) ход поршня вниз (принудительный) – клапан $К_1$ открыт, воздух через ВсП засасывается в цилиндр, по пути проходя через Кб и образуя ТВС, которая заполняет цилиндр (кривошип К из верхнего вертикального положения переходит в нижнее вертикальное);

б) ход поршня вверх (принудительный) – клапаны $К_1$ и $К_2$ закрыты, ТВС сжимается поршнем от НМТ до ВМТ, но в момент, когда поршень чуть-чуть не дошел до ВМТ (кривошип образует с вертикалью угол β, через свечу С пропускают высокое напряжение и между ее электродами проскакивает электрическая искра, которая поджигает ТВС; давление в цилиндре резко растет (кривошип описывает следующий полукруг от нижнего вертикального до верхнего вертикального);

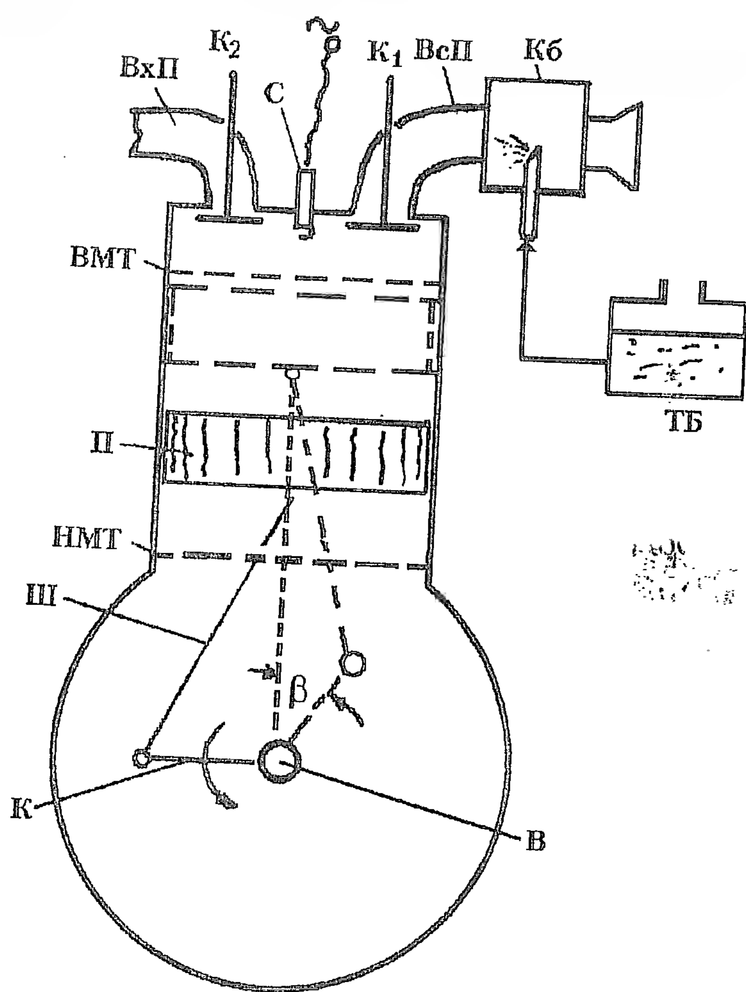


Рис. 1.3. Схема карбюраторного ДВС:
В – вал; К – кривошип; Ш – шатун; П – поршень; С – свеча зажигания; ВхП – выхлопной патрубок; ВсП – всасывающий патрубок; $К_1$ – всасывающий клапан; $К_2$ – выхлопной клапан; Кб – карбюратор; ТБ – топливный бак; ВМТ – верхняя мертвая точка; НМТ – нижняя мертвая точка; β – угол опережения зажигания

в) ход поршня вниз (рабочий) – продукты горения, расширяясь, давят на поршень, и он через шатун и кривошип совершает работу на валу;

г) ход поршня вверх (принудительный) – открывается клапан $К_2$, и продукты горения, уже отработавшие, выбрасываются в атмосферу. Затем клапан $К_2$ закрывается и открывается клапан $К_1$.

После этого цикл повторяется.

Рассмотрим некоторые важные параметры работы двигателя.

Карбюратор имеет устройства для регулирования дозы топлива, т.е. обогащения или обеднения ТВС. Различают два вида ТВС: богатая (коэффициент избытка воздуха составляет 0,6–0,8) и бедная (этот коэффициент равен 0,9–1,1). Таким образом, когда двигатель работает на обогащенной смеси (режимы форсированной работы), то воздуха для полного сгорания топлива не хватает, и отсюда возникают вредные выбросы в атмосферу.

Степень сжатия – это отношение объема цилиндра, когда поршень находится в НМТ, к объему цилиндра, когда поршень находится в ВМТ. Обычно это отношение может быть равным от 4 до 10, причем чем оно выше, тем экономичность двигателя выше. Но, к сожалению, в карбюраторном двигателе повышать степень сжатия сверх 10 нельзя, так как при адиабатном сжатии со степенью сжатия выше 10 температура среды возрастает настолько, что ТВС самовозгорается (самовзрывается), а этого допустить нельзя.

Угол опережения зажигания (УОЗ) – это угол, на который кривошип не дошел до ВМТ, и именно в этот момент подается искра зажигания. В зависимости от качества ТВС этот угол составляет от 10° до 20° и регулируется специальным устройством на блоке зажигания.

Эти ДВС бывают 4-тактные (цикл описан выше) и 2-тактные.

Они бывают с водяным охлаждением (цилиндр снаружи омывается водой) и с воздушным охлаждением (цилиндр снаружи оребрен и принудительно омывается потоком воздуха).

Топливо для них – бензин с пределами кипения 30–180 °С с разными октановыми числами.

Используются они на автомобилях, мотоциклах и самолетах, причем их мощность колеблется от 1 до 3000 кВт.

Удельный расход топлива (УРТ) в этих двигателях – 250–400 г/кВт·ч (типичный УРТ – 320 г/кВт·ч).

Производство карбюраторных ДВС – самое массовое. В 1986 г. в мире выпускалось ежегодно 30 млн автомобилей с такими двигателями. В 1998 г. выпуск их вырос и составил около 40 млн. Наиболее автомобилизированные страны – это Япония (27 %), США (24 %), Германия (12 %), Франция (10 %), Италия (5 %); Россия в этом списке занимает далеко не первое место (3–4 %).

Несмотря на массовое распространение (в основном из-за простоты устройства и дешевизны изготовления), карбюраторные ДВС имеют ряд существенных недостатков.

- высокий УРТ (малая экономичность);
- неудовлетворительное регулирование состава ТВС в зависимости от режима работы двигателя;
- неполное сгорание топлива и выброс больших количеств СО и углеводородов в атмосферу;
- невозможность увеличить степень сжатия выше 10 и повысить за счет этого экономичность двигателя.

Поиски путей создания экономичного двигателя ведутся давно, но пока они не привели к заметному успеху.

Еще в 1980 г. фирма "Филлипс" создала двигатель типа двигателя Стирлинга, изобретенного в 1916 г. и работавшего на водороде. Ожидалось, что такой двигатель к 1995 г. получит широкое распространение, но этого не случилось.

Испытывался двигатель с послойным сжиганием топлива, у которого к.п.д. выше на 15–20 % и использующий топливо более широкого фракционного состава (30–260 °С). Надежды на выход такого двигателя в практику также не оправдались.

Наконец, роторно-поршневой двигатель Ванкеля, изобретенный в ФРГ в 1957 г., был освоен в Японии в промышленном масштабе. Преимущества этого двигателя заключаются в меньших габаритах (в 2–3 раза) и значительно меньшей вибрации. Но, хотя он и продолжает выпускаться, сложность технологии его изготовления не позволила ему полностью вытеснить обычный карбюраторный двигатель.

1.2.2. ДИЗЕЛЬНЫЕ ДВС

Принцип действия этих двигателей существенно отличается от карбюраторных: засасывание и сжатие чистого воздуха и впрыск в среду сжатого воздуха строго дозированной порции топлива, которое воспламеняется от сжатия. Для точного дозирования порций топлива в сжатую воздушную среду имеется топливный плунжерный насос высокого давления.

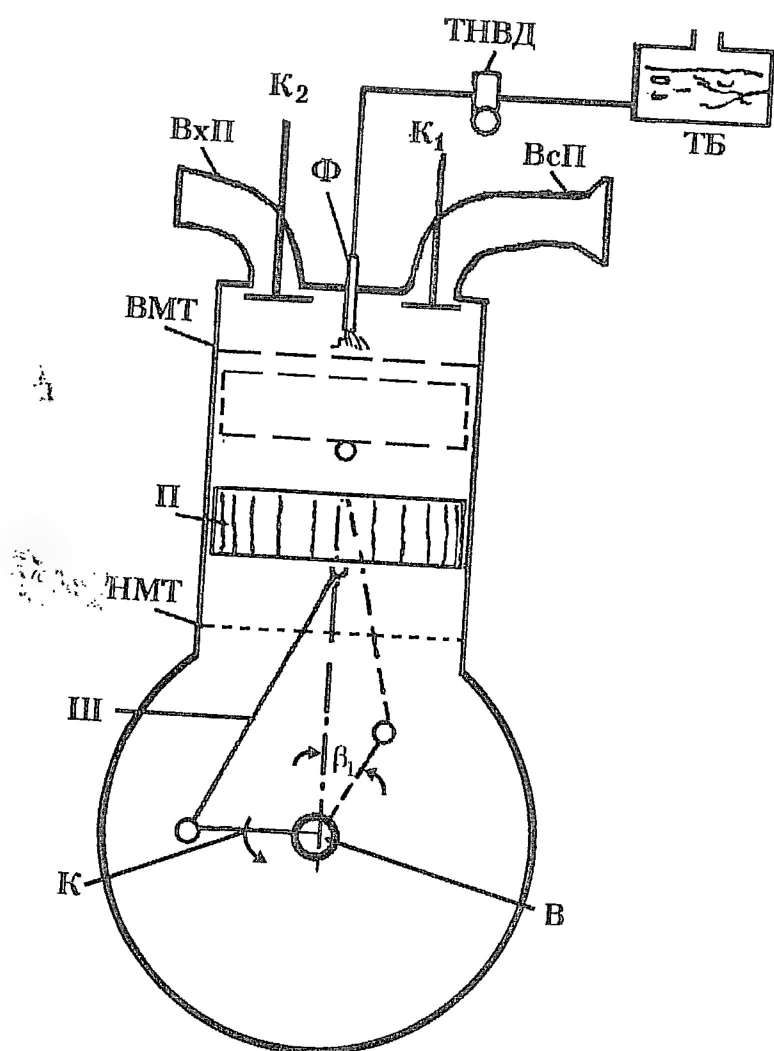


Рис. 1.4. Схема дизельного ДВС:
ТНВД – топливный насос высокого давления; Ф – форсунка; β_1 – угол опережения впрыска топлива; остальные обозначения – см. рис. 1.3

Цикл работы дизельного двигателя (рис. 1.4) следующий:

а) ход поршня вниз (принудительный) – клапан $К_2$ закрыт, клапан $К_1$ открыт; воздух через ВсП засасывается и заполняет полость цилиндра (кривошип из верхнего вертикального положения переходит в нижнее вертикальное);

б) ход поршня вверх (принудительный) – клапаны $К_1$ и $К_2$ закрыты; засосанный воздух сжимается поршнем от НМТ и ВМТ, но в момент, когда поршень чуть-чуть не дошел до ВМТ (кривошип образует с вертикалью угол β_1), топливный насос высокого давления ТНВД через форсунку Ф подает порцию топлива в цилиндр, очень тонко распыляя его; попадая в атмосферу сжатого и поэтому раскаленного воздуха, распыленное топливо вспыхивает; давление в цилиндре еще больше растет (кривошип за этот период из нижнего вертикального положения переходит в верхнее вертикальное);

в) ход поршня вниз (рабочий) – продукты горения, расширяясь, давят на поршень, и он через шатун и кривошип совершает работу на валу;

г) ход поршня вверх (принудительный) – при закрытом клапане $К_1$ открывается клапан $К_2$, и отработавшие продукты горения выбрасываются в атмосферу; затем клапан $К_2$ закрывается и открывается клапан $К_1$.

После этого весь цикл повторяется.

Кроме различий в пунктах "а" и "б" для карбюраторного и дизельного ДВС существенно и то, что при сжатии чистого воздуха нет ограничений в степени сжатия (кроме прочности цилиндра), которая для дизельных двигателей может составлять от 20 до 40, и поэтому дизельный двигатель намного экономичней карбюраторного.

Порции топлива, впрыскиваемого в цилиндр, таковы, чтобы при горении обеспечивался коэффициент избытка воздуха порядка 1,0–1,2. В зависимости от режима работы двигателя (от холостого до форсированного режима) регулируются и порции подаваемого топлива.

Дизельный двигатель намного сложнее и тяжелее, чем карбюраторный. Это объясняется следующими причинами:

- он рассчитан на высокие степени сжатия, поэтому у него цилиндровая группа прочнее и массивнее;
- ТНВД представляет собой сложное устройство с прецизионно притертыми плунжерными парами, регулируемой подачей порций топлива, рассчитанное на давление до 10–12 МПа;
- форсунки в каждом цилиндре – это очень сложные по устройству изделия с зазорами в распылительной части сопла порядка долей миллиметра, и поэтому топливоподающая часть должна иметь фильтры тонкой очистки высокого давления.

Тем не менее несмотря на эти конструктивные сложности, дизельные двигатели все больше применяются благодаря следующим преимуществам:

- более высокая экономичность: УРТ – порядка 200–250 г/кВт·ч, т.е. на 20–30 % ниже, чем карбюраторного ДВС;
- при довольно низком УРТ дизели используют более дешевое топливо – фракцию 180–360 °С (а в последние годы – еще более широкую фракцию 180–400 °С), что создает им преимущество в отношении ресурсов сырья;
- мощности двигателей выше: максимальная – до 10000 кВт, что делает их универсальными во всех сферах применения (на автотранспорте, тракторах, тепловозах, мощных судах, танках, буровых установках и т.д.).

Все это поставило почти во всех странах задачу первостепенной важности: постепенно увеличить долю дизельных двигателей на транспорте и довести ее до 60–65 %. Особо поставлен вопрос о переходе на дизели на легковом автотранспорте.

Для справки: в Германии фирма "Фольксваген" выпускает малолитражный автомобиль (типа нашего ВАЗ) с дизельным двигателем, имеющим УРТ 5,6 л/100 км (у ВАЗ – 9л/100 км).

1.2.3. СТАЦИОНАРНЫЕ ГАЗОТУРБИННЫЕ УСТАНОВКИ

В отличие от поршневых ДВС газотурбинные двигатели имеют непрерывную подачу топлива. В них происходят те же 4 такта цикла, которые были описаны для поршневых двигателей, но в газотурбинных они рассредоточены геометрически, т.е. происходят в разных конструктивных узлах.

На рис. 1.5 показана схема стационарной газотурбинной установки (ГТУ). На одном валу здесь расположен осевой компрессор (ОК), газовая турбина (ГТ) и генератор (Г) или иная нагрузка (например, насос, газодувка и пр.). Вал вращается с частотой 15–20 тыс. об/мин и при больших частотах ОК сжимает воздух до 10–12 атм (1–1,2 МПа). Воздух перетекает в камеры сгорания, куда через форсунки (Ф) подается топливо. Давление продуктов горения еще больше повышается, и они поступают на лопатки газовой турбины, где, расширяясь, совершают работу. Разность между этой работой и работой, затрачиваемой на сжатие воздуха в компрессоре, является избыточной работой, которая и идет на привод избыточной нагрузки – генератора (Г). Отработавшие продукты сгорания через регенеративный теп-

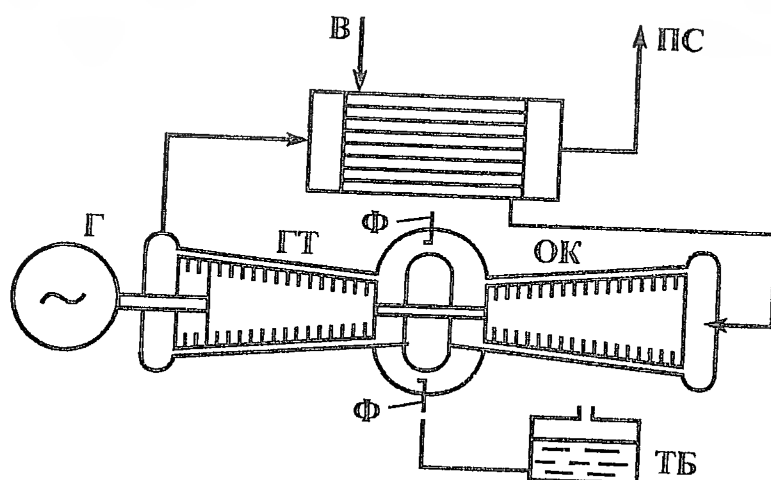


Рис. 1.5. Схема стационарной газотурбинной установки (ГТУ):
ОК – осевой компрессор; ГТ – газовая турбина; Г – генератор; Ф – форсунки; ТБ – топливный бак; В – воздух; ПС – продукты сгорания

лообменник выбрасываются в атмосферу, а в теплообменнике подогревается до 150–180 °С воздух, который поступает затем в компрессор.

Таким образом, здесь разделены всасывание и сжатие воздуха, сжигание топлива в камерах сгорания, работа продуктов сгорания на турбине и выброс их в атмосферу.

Топливом для таких ГТУ являются широкие фракции нефти – от керосино-дизельных до мазута (марка ТГ) условной вязкостью не более 3 при 50 °С и со специальными требованиями по примесям.

Степень сжатия в компрессоре обычно равна 10–12 (для турбин она считается как отношение давления нагнетания к давлению всасывания).

Число ступеней газовой турбины (и, соответственно, ее мощность) подбирается таким, чтобы оно было достаточным для привода во вращение вала компрессора, а избыточная мощность была максимальной и вся тратилась на привод нагрузки.

1.2.4. АВИАЦИОННЫЕ ТУРБОКОМПРЕССОРНЫЕ ВОЗДУШНО-РЕАКТИВНЫЕ ДВИГАТЕЛИ

В авиацию турбокомпрессорные воздушно-реактивные двигатели (ТКВРД) пришли с конца 40-х годов XX века и до этого авиация прошла уже большой путь развития.

Первый этап – конец XIX века. Появился первый самолет Можайского с паровым двигателем (1881 г.), и на таком двигателе летали на протяжении 15–20 лет.

Второй этап – 1900–1950 гг. Это эра бензиновой авиации, когда на самолеты поставили карбюраторные двигатели внутреннего сгорания, работающие на бензине (V-образные, звездообразные с числом цилиндров от 12 до 24), с водяным и воздушным охлаждением. Мощность этих двигателей в последние годы была доведена до 3000 кВт, а их удельная масса (масса на единицу мощности) составила 0,5–0,7 кг/кВт (для сравнения: у автомобильных ДВС этот показатель в 2–3 раза больше).

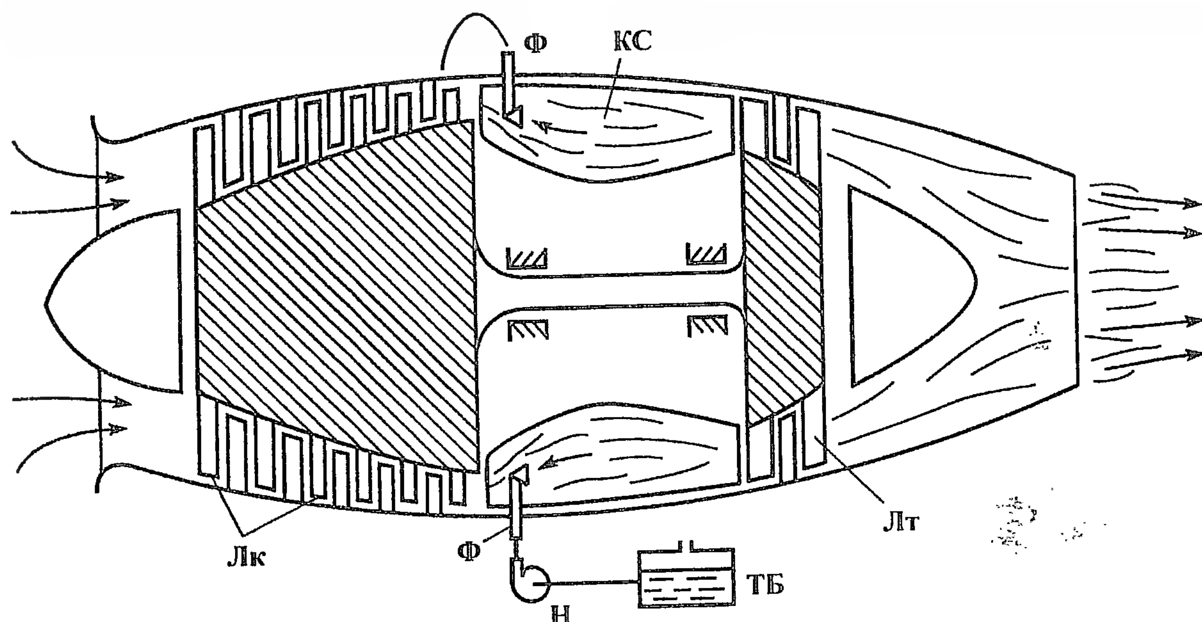


Рис. 1.6. Схема авиационного турбокомпрессорного воздушно-реактивного двигателя (ТКВРД):
Лк – лопатки компрессора; Лт – лопатки газовой турбины; Ф – форсунки; КС – камеры сгорания; Н – насос; ТБ – топливный бак

В наши дни бензиновые ДВС в авиации сохранились только на вертолетах (мощность их до 2000 кВт) и на малой вспомогательной авиации.

Третий этап – начиная с 1950 г. Происходит быстрое внедрение турбокомпрессорных двигателей с непрерывной подачей топлива – керосина. Этот этап продолжается и поныне; лицо современной авиации – это турбокомпрессорная воздушно-реактивная техника.

На рис. 1.6 схематически показан ТКВРД. По принципу работы он схож со стационарной ГТУ, но конструктивно выполнен иначе.

В сигарообразном корпусе на общем валу находятся воздушный компрессор и газовая турбина. Между ними по окружности корпуса расположены 6–8 жаропрочных камер сгорания, куда подается топливо. Лопатками компрессора (Лк) воздух засасывается и сжимается до 1–1,5 МПа, после чего он, сжатый и горячий, поступает в камеры сгорания (КС). В эти камеры через форсунки (Ф) под давлением 2–3 МПа роторным насосом подается распыленное топливо. Там оно сгорает, и раскаленные продукты сгорания (температура 1200–1300 °С) с огромной скоростью поступают на лопатки газовой турбины (Лт).

Обычно газовая турбина имеет 1 или 2 ступени, что вполне достаточно для привода осевого компрессора, а остальная энергия продуктов сгорания (их температура на выходе из газовой турбины – около 850–900 °С) идет на создание реактивной тяги через сопло (до 200–300 кН). Это чисто реактивный ТКВРД.

Есть турбовинтовые двигатели, у которых турбина мощнее и вращает не только компрессор, но и винт самолета, а остальная энергия газов (уже значительно меньшая) идет на создание реактивной тяги.

Наконец, есть вертолетные реактивные двигатели (ВРД), у которых реактивная тяга равна нулю и газовая турбина срабатывает всю энергию газов, тратя мощность на привод компрессора и на привод несущего винта.

Таблица 1.4. Основные показатели работы ТРД

Показатели	ТРД	ТРД-Ф	Д-ТРД
Тяга, кН	1–150	20–200	10–300
Удельный расход топлива, кг/(кН·ч)	70–100	180–250	35–70
Удельная масса двигателя, кг/кН	12–35	12–26	12–30

Кроме обычного ТРД существуют его разновидности:

- ТРД с форсажем (ТРД-Ф), у которых топливо подается не только в камеру сгорания, но в нужный момент форсирования двигателя оно подается еще и за турбиной (на истребителях, когда нужно нарастить скорость и перехватить цель);
- двухконтурные ТРД (Д-ТРД), когда у двигателя имеются два корпуса, образующие два контура – внутренний и внешний, по которым внутренним и внешним компрессорами нагнетается воздух, а турбина вращает валы обоих компрессоров; Д-ТРД – один из самых экономичных двигателей, устанавливаемых на современных лайнерах (табл. 1.4).

Основные показатели работы ТРД и двух его разновидностей (ТРД-Ф и Д-ТРД) приведены в табл. 1.4.

Эти двигатели в основном сжигают керосин (фр. 130–240 °С), но на сверхскоростных самолетах используется более тяжелое топливо (фр. 195–315 °С), глубоко гидроочищенное. К этим видам топлива предъявляются особые требования по многим показателям качества, поскольку первейшее требование авиации – безаварийность.

Недостатками всех типов ТРД является сложное устройство двигателя и большие удельные расходы топлива.

1.2.5. ЖИДКОСТНЫЕ РАКЕТНЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Это относительно новый вид двигателя – начало его массового применения относится к 1960 году. Схема устройства жидкостного ракетного двигателя (ЖРД) очень проста (рис. 1.7).

Камера сгорания (КС) через узкое горло переходит в специально профилированный раструб – сопло (Сп). В КС имеется две форсунки (Фо и Фт) для распыления окислителя и топлива, которые подаются насосами (Н) из баков окислителя (БО) и топлива (ТБ). По пути из баков к форсункам окислитель и топливо проходят по змеевикам (З), навитым снаружи сопла и охлаждающим стенки сопла от нагрева и пережога.

Таким образом, в этих двигателях, за исключением насосов, нет движущихся и вращающихся частей, и вся энергия горения идет на создание реактивной тяги.

Тяга отечественных ЖРД РД-214 и РД-119 составляла примерно 700–1000 кН, и они стояли на I и II ступенях ракеты "Космос".

Самый крупный ЖРД был установлен на I ступени ракеты "Сатурн-5" (США). Он имел огромные размеры (наибольший диаметр сопла 5 м) и развивал фантастическую тягу – 8000 кН. На ракете стояло четыре таких ЖРД.

Удельный импульс тяги у ЖРД (это тяга в кГ на 1 кг топлива в секунду) составляет от 280 до 350 кГ/(кг·с).

Отсюда и огромные расходы топлива – от 50 до 270 кг/с, т.е. насос, подающий топливо, должен иметь очень большую производительность.

Топлива для этих двигателей используются либо синтетические (например, нитрометан), либо из природных углеводородов в паре с окислителем.

Прогнозировать перспективы развития моторостроения очень трудно, но основные их тенденции можно отметить. К ним относятся:

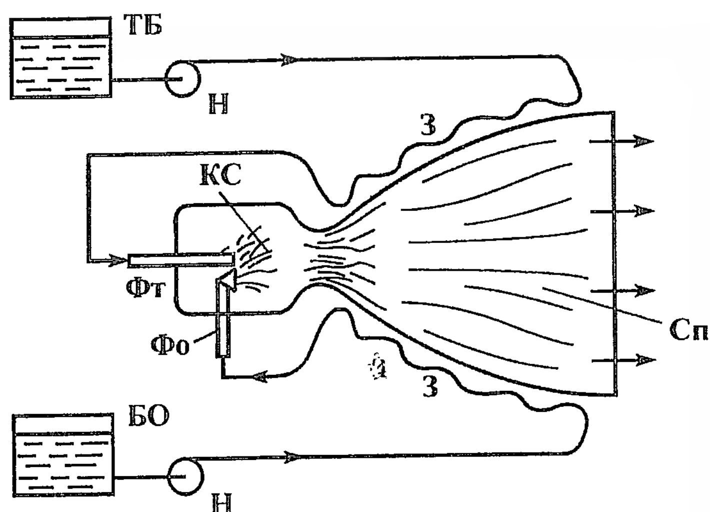


Рис. 1.7. Схема жидкостного ракетного двигателя (ЖРД):
КС – камера сгорания; Сп – сопло; Фт – форсунка топливная; Фо – форсунка окислителя; ТБ – топливный бак; БО – бак окислителя; Н – насосы; З – змеевики охлаждения сопла и подогрева компонентов горения

- перевод значительной части автомобильного транспорта (грузового и легкового) на дизельные двигатели; как уже отмечалось, это дает ощутимый эффект в виде экономии топлива, переход на менее дефицитное топливо и определенные экологические преимущества; в моторостроении это потребует кардинальной перестройки производства, связанной с переходом на массовое изготовление более сложных дизелей (особенно для легкового транспорта);
- переход на топливо широкого фракционного состава для дизелей (фр. 50–450 °С), что расширит топливные ресурсы для самого массового двигателя; однако такое расширение состава потребует специальных исследовательских работ, так как вовлечение бензиновых фракций (50–80 °С) серьезно отразится на воспламеняемости топлива, а использование тяжелых фракций (360–450 °С) приведет к неполноте сгорания и коксуемости на внутренних деталях двигателя;
- перевод карбюраторных бензиновых двигателей на СПГ и СНГ;
- перевод уже существующих двигателей на газовое топливо проблем не составляет, хотя и ухудшает их эксплуатационные показатели работы; проблема состоит в том, чтобы перейти на новые конструкции ДВС, специально рассчитанные на газовое топливо;
- комбинирование мото- и электротяги, что позволит переходить с одного вида тяги на другой, когда это потребуется по экологическим соображениям;
- использование водорода в качестве экологически самого чистого топлива, но в этом вопросе много нерешенных проблем (дешевое производство водорода, хранение водорода в баках, безопасное его использование и др.).

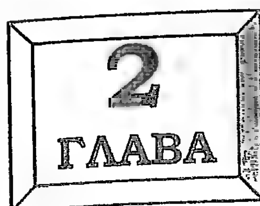
Цель всех этих путей развития – увеличение пробега транспорта на 1 кг добываемой нефти.

1.3. ХИММОТОЛОГИЯ

Химмотология – это наука, изучающая поведение топлив и масел и изменение их физико-химических свойств в процессах хранения и применения ("хим..." – химия, "мото..." – моторы, а "логия" – наука). Она выделилась в самостоятельную область науки в начале 60-х годов.

Основные задачи этой науки следующие:

- изучение физико-химических и эксплуатационных свойств топлив, масел и специальных жидкостей;
- изучение процессов, происходящих в топливах и маслах при их транспортировке и хранении;
- изучение процессов, происходящих в горючесмазочных материалах, находящихся внутри двигателей внутреннего сгорания во время их работы;
- взаимосвязь показателей качества топлив и масел с параметрами двигателей и машин;
- проблемы рационального использования горючесмазочных материалов в стране (по регионам, сезонам, климатическим зонам и т.д.);
- изучение влияния присадок на эксплуатационные свойства топлив и масел;
- определение перспектив производства топлив и масел и развития моторостроения в их взаимосвязи;
- разработка и применение новых методов квалификационной оценки свойств горючесмазочных материалов.



СВОЙСТВА ТОПЛИВ И МАСЕЛ И ИХ ХИММОТОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

2.1. Газовые топлива
2.2. Бензины
2.3. Реактивные топлива
2.4. Дизельные топлива
2.5. Печные и газотурбинные топлива
2.6. Судовые тяжелые дизельные топлива и котельные топлива
2.7. Масла
2.8. Нефтепродукты специального назначения

Перечень и номенклатура топлив и масел, получаемых из энергоносителей, очень широк [3]. Газообразные топлива получают как из природного газа, так и из нефти и продуктов сжижения угля. Жидкие топлива в основном получают из нефти и угля, но и при переработке газа получают их как остаточные продукты.

Приведем перечень готовых топлив, независимо от того, из чего они получены:

- товарный природный газ, используемый для бытовых и промышленных нужд; в сжатом до 20 МПа виде используется как моторное топливо;
- сжиженный газ (C_3–C_4) как бытовое и моторное топливо;
- газовый бензин (C_5–C_7); используется как компонент;
- бензины; в среднем – это фракция 30–180 °С, используемая в качестве топлива для карбюраторных ДВС;
- уайт-спирит – прямогонная фракция 155–200 °С, используемая как растворитель для лакокрасочной промышленности;
- авиакеросины; они могут иметь разный фракционный состав в интервале 190–280 °С для дозвуковой авиации и 190–315 °С – для сверхзвукой авиации; применяются в качестве топлива для турбореактивных двигателей;
- осветительный керосин – фракция 150–280 °С; применяется в осветительных и нагревательных бытовых приборах;
- тракторный керосин с пределами кипения 100–300 °С; используется как топливо для маломощных тракторов;
- дизельные топлива (летнее, зимнее и арктическое) с разными пределами кипения в интервале 150–390 °С; применяются как топлива для быстроходных дизельных двигателей;
- жидкий парафин C_{10}–C_{20}; получается при депарафинизации дизельных топлив; используется как сырье для нефтехимического синтеза и получения кормового белка;
- тяжелое дизельное топливо для судовых тихоходных дизелей; выпускается марок ДТ, ДМ и Ф-5;
- газотурбинное топливо для стационарных ГТУ. Фракционный состав его не нормируется и в зависимости от типа ГТУ оно может выкипать от 250 до 450 °С;
- базовые дистиллятные масла (маловязкое, средневязкое и высоковязкое), выкипающие в интервалах 350–400, 400–450 и 450–500 °С;
- базовое остаточное масло, образующееся выше 500 °С; путем смешения с базовыми дистиллятными маслами в разных пропорциях и добавлением 5–15 % присадок для придания маслам нужных эксплуатационных свойств готовятся сотни марок масел различного назначения;

- твердый парафин C_{20}–C_{35}, выделяемый при депарафинизации масляных дистиллятов; используется как пропиточный материал для тары и упаковки, а также как нефтехимическое сырье;
- церезин C_{35}–C_{50} – смесь *н*-алканов и изоалканов, выделяемая при депарафинизации остаточного (выше 500 °С) рафината;
- котельные топлива – наиболее тяжелые остаточные топлива; в зависимости от марок используются для промышленных печей и котлов;
- битум, являющийся продуктом окисления остатков выше 480 °С; представляет собой коллоидную смесь смол, асфальтенов и мальтенов и обладает хорошими вяжущими свойствами; используется для дорожных покрытий, в строительных работах, покрытий кровли, в электротехнике и т.д.
- нефтяной и каменноугольный кокс (в пылевидном состоянии); применяется как топливо в котлах электростанций.

Основные требования ко всем нефтяным топливам [7]:

- их физико-химические и эксплуатационные свойства должны соответствовать параметрам двигателей внутреннего сгорания или других потребителей;
- они должны соответствовать климатическим условиям эксплуатации и минимуму загрязнения окружающей среды.

Выполнение этих требований обеспечивается химическим составом природной нефти, технологией получения топлив и присадками, добавляемыми к ним.

Нефтяные топлива обладают рядом несомненных преимуществ перед другими видами топлив; основные из них – следующие:

- высокая теплота сгорания (40–44 МДж/кг), позволяющая максимально использовать энергию топлива;
- малая зольность, что освобождает от многих проблем, связанных с золой и ее отложениями;
- легкость регулирования расхода топлива и режима горения; это – очень важное преимущество, так как упрощает систему регулирования и одновременно позволяет поддерживать стабильный режим горения;
- легкость и простота транспортировки, хранения и заправки; транспортировка жидких топлив осуществляется по трубам или в цистернах, хранение – в резервуарах, а заправка – наливом с помощью шлангов;
- высокий к.п.д. получения топлив из нефти: 92–95 % против 40–50 % при получении жидкого топлива из угля.

Эти преимущества и определяют тот факт, что жидкие нефтяные топлива заняли ведущие позиции во всех сферах деятельности человека.

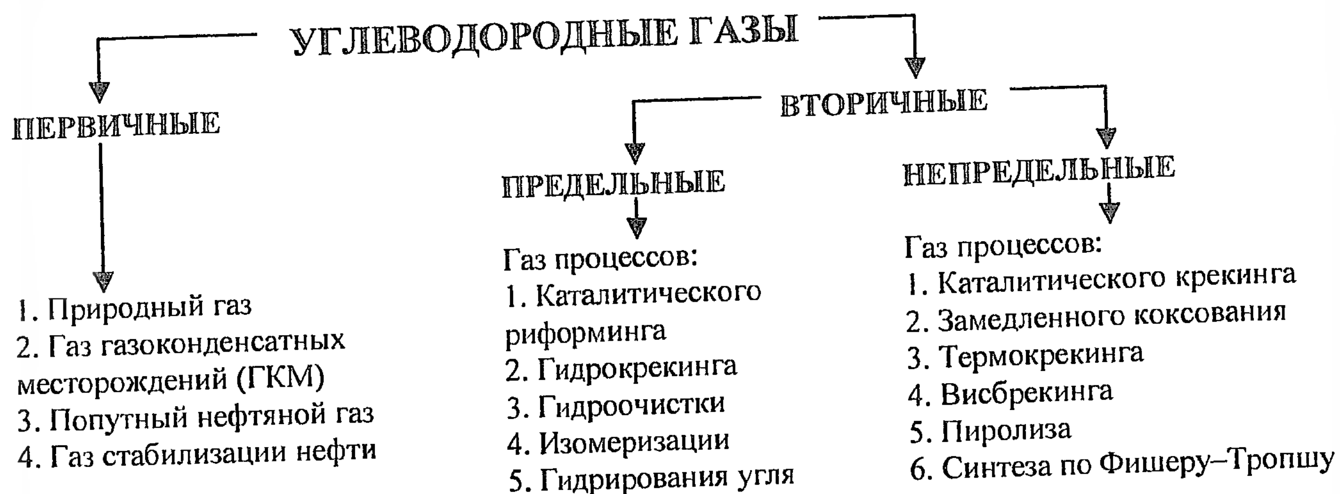


2.1. ГАЗОВЫЕ ТОПЛИВА

2.1.1. ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ

Поскольку углеводородные газы отличаются большим разнообразием составов, предопределяющих разные направления их переработки, то вначале рассмотрим классификацию этих газов и их составы.

Все известные углеводородные газы классифицируются следующим образом:



В табл. 2.1 приведен состав первичных газов.

Некоторые месторождения газа выносят незначительные количества углеводородов C_{3+} (1–3 г/м^3), но иногда эта жидкая часть, называемая газовым конденсатом, составляет от 10 до 400 г/м^3 и в этом случае газ содержит углеводороды от C_5 до C_{20} и даже выше.

В основном эти газы кипят в пределах 30–300 °С, но в отдельных случаях температура конца кипения доходит до 380–450 °С. Они содержат 20–35 % нафтеновых и 50–60 % парафиновых углеводородов. На специальных газоперерабатывающих заводах они перерабатываются по технологии, подобной нефтяной, а если такой технологии на заводе не предусмотрено, то газовые конденсаты откачиваются на нефтеперерабатывающие заводы, где перегоняются в смеси с нефтью.

В табл. 2.2 приведен состав вторичных газов.

Продуктами переработки природных и нефтяных попутных газов являются:

- товарный природный газ, направляемый по газопроводам как газовое промышленное и бытовое топливо;
- широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) от C_3 до C_6, выделенных из состава газа в процессе его переработки;

Таблица 2.1. Состав первичных газов

Месторождение	Состав, %							
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_{5+}	N_2	H_2S	CO_2
Природные газы								
Мессояха	99,0	0,05	0,01	–	–	0,4	–	0,5
Уренгой	97,9	0,8	–	–	–	1,09	–	0,21
Покровское	67,0	5,2	1,97	2,6	–	22,9	0,2	0,1
Медвежье	98,6	0,17	0,01	0,01	0,02	1,0	–	0,22
Газ газоконденсатных месторождений								
Газли	94,6	2,06	0,27	0,32	0,21	2,3	0,07	0,16
Оренбург	84,1	4,8	1,7	0,8	1,5	4,8	1,7	0,6
Астрахань	52,8	2,12	0,82	0,54	4,0	0,4	14,0	25,7
Карачаганак	75,3	5,5	2,6	1,4	6,0	0,7	4,0	2,5
Вуктыл	84,5	7,4	2,0	0,6	0,3	5,1		0,1
Попутный нефтяной газ								
Самотлор	82,9	4,21	6,48	3,54	1,37*	1,17	–	0,32
Ромашкинское	43,4	20,4	16,2	6,41	2,07	11,2	–	0,29
Туймазы	33,0	25,5	21,9	8,56	4,05	6,99	–	–
Гнединцевское	5,5	27,4	38,35	12,8	3,57	–	–	12,4
Узень	83,5	8,76	3,98	1,92	1,06	–	–	0,78

* Здесь и ниже – сумма C_5+C_{6+}.

Таблица 2.2. Состав вторичных газов, % (об.)

Углеводороды	Каталитический риформинг			Каталитический крекинг		Коксование	Термокрекинг
	сухой газ	сжиженный газ	головка	нормальный режим	форсированный режим		
CH_4	7,1	–	–	10,2	8,6	32,0	16,0
C_2H_6	33,74	3,8	3,0	7,7	5,2	13,8	16,0
C_2H_4*	–	–	–	5,9	3,9	4,6	2,5
C_3H_8	46,03	35,52	55,0	11,8	9,2	20,8	20,6
C_3H_6*	–	–	–	20,7	23,5	6,0	9,0
н-C_4H_{10}	3,65	34,05	20,0	4,1	3,7	9,5	14,0
изо-C_4H_{10}	5,35	26,42	19,7	13,3	16,3	3,0	5,0
н-C_4H_8*	–	–	–	8,0	9,6	3,9	9,8
изо-C_4H_8*	–	–	–	5,0	5,2	0,2	4,5
н-C_4H_6*	–	–	–	–	1,0	–	–
C_{5+}	3,4	0,21	2,3	–	–	6,2	2,6
H_2	0,73	–	–	2,4	1,0	–	–
H_2S	4,7	2,8	–	–	–	–	–

* Непредельные углеводороды.

Таблица 2.3. Требования к качеству природного газа

Показатели	Климатический район			
	умеренный		холодный	
	л*	з*	л	з
Точка росы, °С, не выше:				
по влаге	0	–5	–10	–20
по углеводородам	0	0	–5	–10
Объемная доля кислорода, % (об.), не более	1,0	1,0	1,0	1,0
Содержание, г/м^3, не более:				
сероводорода	0,02	0,02	0,02	0,02
серы тиоловой	0,036	0,036	0,036	0,036
механических примесей	0,003	0,003	0,003	0,003

* л – летний период (с 01.05 по 30.09); з – зимний период (с 01.10 по 30.04).

- сжиженный газ – концентрат углеводородов C_3 и C_4, выделенный из ШФЛУ;
- стабильный газовый конденсат;
- одорант – смесь тиолов (меркаптанов), выделенная из состава сернистых примесей природного газа и используемая для одорирования газа в газовых сетях.

Показатели качества природного газа, подаваемого в магистральные газопроводы, регламентированы стандартом и приведены в табл. 2.3.

Как видно из таблицы, углеводородный состав газа не нормируется, а нормируются только примеси – воды (по точке росы по влаге), углеводородов (по точке росы по углеводородам), кислорода, сероводорода и тиолов, а также механические примеси, причем самые жесткие условия – для холодной климатической зоны.

ШФЛУ, выделяемая из природных газов в процессе их переработки (на ступенях сепарации высокого давления и отбензинивания), является исходным продуктом для получения сжиженного газа и газового бензина (углеводороды C_{5+}). Нормами установлены три марки ШФЛУ, показатели качества которых приведены в табл. 2.4.

Эти три марки ШФЛУ различаются по составу: самый легкий – А и утяжеляется к В. В составе ШФЛУ свыше 35–40 % бутанов и пентанов и до 50 % и более тяжелых углеводородов C_{6+}.

Таблица 2.4. Технические требования на ШФЛУ [в % (мас.)]

Компоненты	Марки		
	А	Б	В
C_1+C_2, не более	3	5	–
C_3, не менее	15	–	–
C_4+C_5, не менее	45	40	35
C_{6+}, не более	11	25	50
Сера, не более	0,025	0,05	0,05
H_2S, не более	0,003	0,003	0,003

Таблица 2.5. Технические требования на сжиженные газы

Показатели	Марки		
	СПБТЗ	СПБТЛ	БТ
Содержание:			
метан + этан + этилен, % (мас.), не более	4	6	6
пропан + пропилен, % (мас.), не менее	75	Не норм.	Не норм.
бутаны + бутилены, % (мас.), не менее	Не норм.		60
жидкий остаток (C_{5+}) при 20 °С, % (об.), не более	1	2	2
Давление насыщенных паров, МПа:			
при 45 °С, не более	1,6	1,6	1,6
при 20 °С, не менее	0,16	–	–
Содержание сернистых соединений (сероводород + + тиолы), %, не более	0,015	0,015	0,015

Показатели качества сжиженных углеводородных газов, используемых, для коммунально-бытового потребления, приведены в табл. 2.5. Они выпускаются трех марок СПБТЗ – смесь пропан-бутановая техническая зимняя, СПБТЛ – то же – летняя, БТ – бутан технический.

Из табл. 2.5 видно, что в составе сжиженных газов предусматривается содержание не только пропана и бутана (насыщенных углеводородов), но также олефинов от этиленов и выше, т.е. в их состав вовлекаются как пропан-бутановая фракция ШФЛУ из природных газов, так и олефины из вторичных газов.

Остаточная фракция ШФЛУ – газовый бензин, содержащий в основном углеводороды от пентана и выше. Для него нормами установлены два основных показателя – температура начала кипения (не ниже 30 °С) и давление насыщенных паров, характеризующее наличие в нем легких углеводородов (не более 67 кПа летом и не более 93 кПа зимой).

Газовый бензин является также источником получения одоранта – концентрата легких меркаптанов. Так, на Оренбургском газоперерабатывающем заводе этот концентрат содержит в своем составе этантиол (33 % мас.), 2-пропантиол (42 %), 1-пропантиол (10 %), 2-бутантиол (14 %).

Первичные природные газы находят применение в трех областях: как бытовое и промышленное топливо, как моторное топливо и как нефтехимическое сырье.

Бытовое и промышленное топливо. Это – основное использование газа, позволившего произвести настоящую революцию в быту и заменить экологически "грязные" топлива – такие, как нефть и уголь, – в промышленности (электроэнергетика, металлургия, нефтехимия и др.).

Сейчас сотни тысяч бытовых газовых плит работает на чистейшем "голубом топливе" – природном газе. На этом же газе работает хлебопечение, кондитерская промышленность, сушка молока, фруктов и др. Подавляющее число котельных агрегатов ТЭЦ и ГРЭС также переведено на природный газ, но такое использование газа является расточительным, если учесть его ограниченные запасы.

Моторное топливо. Начало применения природного газа как моторного топлива относится к 80-м годам, когда начали применять газ, сжатый до 20 МПа. С

тех пор применение сжатого природного газа (СПГ) получило широкое распространение, что обусловлено следующими причинами:

- он экологически более "чист" (дает меньше оксида, углерода в выхлопных газах);
- он обладает высокой детонационной стойкостью (ОЧм = 100÷105) и позволяет поэтому повысить эффективность двигателя внутреннего сгорания за счет повышения степени сжатия до 12–15;
- снижается износ цилиндра и поршня, так как нет смыва пленки масла каплями топлива;
- не разжижается масло в картере;
- образуется более равномерная по составу топливовоздушная смесь ТВС (однородная среда), чем повышается полнота сгорания, снижается количество нагара и СО.

Моторные параметры природного газа вполне благоприятны:

- теплота сгорания низшая – 35–36 МДж/м^3 (или 45 МДж/кг);
- октановое число, как уже упоминалось, – 100÷105 (моторным методом);
- содержание влаги – не более 0,5 г/м^3 (летом) и 0,7 г/м^3 (зимой); влага ограничивается, так как при дросселировании резко падает температура, и возможна закупорка трубок льдом.

Основные недостатки сжатого природного газа:

- тяжелые, массивные баллоны (один баллон емкостью 50 л весит примерно 65 кг), но сейчас созданы баллоны из легких сплавов, хотя и более дорогих;
- его применение в конвертируемых ДВС на 10–20 % снижает мощность двигателя, потому что в цилиндр засасывается меньше по массе газа, чем бензина, и в итоге теплота сгорания единицы массы ТВС снижается.

Несмотря на эти недостатки, применение СПГ расширяется и в настоящее время занимает уже заметное место в топливопотреблении на автомобильном транспорте.

Нефтехимическое сырье. До сих пор речь шла о сухом газе и газе газоконденсатных месторождений (ГКМ), на нужды же нефтехимии идет попутный нефтяной газ. Как правило, после промысловой подготовки этот газ поступает на газофракционирование на установки ЦГФУ, где из него выделяют все индивидуальные углеводороды от пропана до пентанов. Все выделенные концентраты индивидуальных углеводородов направляются на нефтехимический синтез (производство каучуков, растворителей, получение уксусной кислоты и др.).

По упрощенной схеме получают пропан-бутановую фракцию и фракцию C_{5+}, использование которых будет не нефтехимическим, а моторным. В этом случае пропан-бутановая фракция используется по двум направлениям:

- как сжиженный нефтяной газ (СНГ) в двигателях внутреннего сгорания автомобилей;
- как бытовой газ для газобаллонных газовых плит.

Фракция же C_{5+} в смеси с головками бензина (температура начала кипения 62 °С) идет на изомеризацию и получение высокооктанового компонента легкой части бензина.

2.1.2. ВТОРИЧНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ ГАЗЫ

На НПЗ эти газы перерабатываются на газофракционирующих установках (ГФУ) – либо центральных заводских, либо находящихся в составе комбинированных установок.

Как правило, эти установки работают по варианту выделения сухого газа, пропан-бутановой фракции пентан-гексановой фракции.

Сухой газ используется как печное топливо на этом же заводе.

Сжиженный газ, как сказано выше, используется как бытовое топливо в баллонах емкостью 40 л под давлением 0,8–1,0 МПа и как моторное топливо.

Моторное топливо вырабатывается по ГОСТ 20448 марок: СПБТЗ, СПБТЛ, БТ (бутан технический).

Сжиженный нефтяной газ (СНГ) имеет высокое октановое число (95–102 моторным методом) и низшую теплоту сгорания – 45–47 МДж/м^3. Он является хорошим моторным топливом, но имеет один недостаток: по мере его использования меняется состав газа, так как из баллона расходуется преимущественно паровая фаза, в результате концентрация бутана в газе растет, и двигатель хуже запускается.

СНГ применяется как резервное (альтернативное) топливо для конвертируемых карбюраторных двигателей, т.е. работающих как на бензине, так и на СНГ. Но при этом преимущества СНГ не реализуются, так как у бензинового двигателя степень сжатия мала (6–8), мало́ для газа сечение впускных патрубков и к тому же они подогреваются (газ расширяется и снижается массовое заполнение цилиндра газом). В итоге у конвертируемых двигателей при работе на СНГ снижается на 6–8 % мощность и растет на 10–12 % удельный расход топлива.

В табл. 2.6 приведены показатели работы автомобиля ЗИЛ-130 на трех видах топлива – бензине, СНГ и СПГ.

Видно, что при использовании в конвертируемом двигателе газы не реализуют своей эффективности.

Таблица 2.6. Показатели работы ЗИЛ-130 на различных топливах

Показатели	Бензин	СНГ	СПГ
Давление в системе питания, МПа	0,03	1,2–1,5	20
Теплота сгорания ТВС при $\alpha = 1$, кДж/кг	111	110	108
Уменьшение мощности двигателя, %	–	5–7	15–16
Запас хода, км	585	585	200
Удельная энергия (отнесенная к массе топливной аппаратуры), кДж/кг	5020	3170	200

Пентан-гексановая фракция является остаточной фракцией ГФУ. Ее фракционный состав по ГОСТ – 30–62 °С или 30–70 °С и ее использование следующее:

- как непосредственный компонент автобензинов, повышающий давление насыщенных паров, но поскольку у этой фракции невысокое октановое число (ОЧм = 70÷75), она годится только для низкооктановых бензинов А-76 и Аи-80;
- как сырье для процесса изомеризации, т.е. превращение *н*-пентана и *н*-гексана в изопентан и изогексан и повышения за счет этого октанового числа до 85–88, благодаря чему становится возможным включение этой фракции в бензин Аи-93.

2.2. БЕНЗИНЫ

Товарные бензины – это многокомпонентные топлива, представляющие собой смесь бензиновых фракций (4–6), полученных в различных технологических процессах и добавляемых к ним присадок.

Технологические процессы, в которых получаются бензиновые фракции, используемые в качестве компонентов бензинов:

- первичная перегонка нефти;
- термокаталитические (каталитический крекинг, каталитический риформинг, алкилирование, изомеризация);
- гидрокаталитические (гидрокрекинг, гидроочистка, гидродеароматизация, гидродеметаллизация и др.);
- термодеструктивные (термокрекинг, висбрекинг, замедленное коксование, пиролиз);
- газофракционирование;
- получение высокооктановых компонентов (ароматических углеводородов, МТБЭ, спиртов и др.).

Групповой углеводородный состав бензиновых фракций от различных процессов переработки нефти различен (табл. 2.7) и это определяет необходимость компаундирования этих фракций, для того, чтобы получить товарный бензин, соответствующий требованиям ГОСТ.

2.2.1. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ БЕНЗИНОВ

Два типа карбюраторных ДВС – автомобильные и авиационные – по условиям своего применения требуют использования разных бензинов, поэтому рассмотрим автомобильные и авиационные бензины раздельно.

Таблица 2.7. Групповой углеводородный состав бензиновых фракций от различных процессов переработки нефти

Углеводороды	Групповой состав фракций, %			
	первичная перегонка	термокрекинг	каталитический крекинг	каталитический риформинг
Ароматические	3–10	12–26	20–25	35–50
Нафтеновые	12–30	5–10	15–20	5–10
Парафиновые	60–70	40–50	40–50	20–40
Олефиновые	–	20–30	20–30	–

2.2.1.1. АВТОМОБИЛЬНЫЕ БЕНЗИНЫ

Автомобильные бензины вырабатываются по нескольким ГОСТ и требования к ним приведены в табл. 2.8–2.11 [5].

В табл. 2.8 приведены характеристики автомобильных бензинов по прежним стандартам, а в табл. 2.9–2.11 – по более новым.

Остановимся на основных показателях качества автомобильных бензинов и рассмотрим их химмотологическае значение.

Фракционный состав. Нормируются четыре точки кипения по ГОСТ:

- температура начала кипения (НК) не ниже 35 °С;
- температура выкипания 10 % (об.), не ниже; (Обе эти точки нормируются исходя из того, чтобы не происходило самовыкипания бензина в топливной системе трубопроводов и не образовывались паровые пробки, прерывающие его течение.)
- температура выкипания 50 % (об.) бензина; (Эта точка нормируется из условия хорошей испаряемости на переходных режимах, т.е. хорошей приемистости бензина.)
- температура выкипания 90 % (об.);
- температура конца кипения (КК); (Эти точки нормируются из условия полноты испарения бензина на любом режиме.)

Для автомобильных бензинов есть сезонные нормы (лето и зима).

Интересно сопоставить приведенные точки кипения (в °С, не выше) по различным ГОСТ:

	По ГОСТ 2084–77	Экспортные бензины	По ГОСТ Р-51105–97
10 % (об.)	70 (55)*	70	75÷55**
50 % (об.)	115 (100)	120	120÷100
90 % (об.)	180 (160)	190	190÷160
КК	205 (195)	215	215

* Для лета (зимы).

** Для классов 1÷5 (см. ниже).

Видно, что новый российский ГОСТ Р-51105–97 для 1-го класса дает нормы, сходные с таковыми для экспортных бензинов, а поскольку Россия имеет широкий диапазон климатических зон (классов), то для зон с более холодным климатом фракционный состав бензинов облегчается.

Таблица 2.8. Характеристики автомобильных бензинов по ГОСТ 2084–77

Показатели	А-76		АИ-91	АИ-93	АИ-95
	неэтилированный	этилированный	неэтилированный	неэтилированный	неэтилированный
Детонационная стойкость – октановое число, не менее: моторный метод исследовательский метод	 76 Не нормируется	 76 Не нормируется	 82,5 91	 85 93	 85 95

Продолжение табл. 2.8

Показатели	А-76		АИ-91	АИ-93	АИ-95
	неэтилированный	этилированный	неэтилированный	неэтилированный	неэтилированный
Фракционный состав:					
температура начала перегонки бензина, °С, не ниже:					
летнего	35	35	35	35	30
зимнего			Не нормируется		
10 % бензина перегоняется при температуре, °С, не выше:					
летнего	70	70	70	70	75
зимнего	55	55	55	55	55
50 % бензина перегоняется при температуре, °С, не выше:					
летнего	115	115	115	115	120
зимнего	100	100	100	100	105
90 % бензина перегоняется при температуре, °С, не выше:					
летнего	180	180	180	180	180
зимнего	160	160	160	160	160
конец кипения бензина, °С, не выше:					
летнего	195	195	205	205	205
зимнего	185	185	195	195	195
Остаток в колбе, %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Остаток и потери, %, не более	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Давление насыщенных паров бензина, кПа:					
летнего, не более	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
зимнего	66,7–93,3	66,7–93,3	66,7–93,3	66,7–93,3	66,7–93,3
Кислотность, мг КОН/100 см^3, не более	1,0	3,0	3,0	0,8	2,0
Содержание фактических смол, мг/100 см^3, не более:					
на месте производства	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
на месте потребления	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Индукционный период на месте производства бензина, мин, не менее	1200	900	900	1200	900
Содержание серы, % (мас.), не более	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

Примечания:

1. Для бензинов всех марок: испытание на медной пластинке выдерживают; водорастворимые кислоты и щелочи, механические примеси и вода отсутствуют; плотность при 20 °С не нормируется, определение ее обязательно.

2. Для городов и районов, а также предприятий, где главным санитарным врачом запрещено применение этилированных бензинов, предназначаются только неэтилированные.

3. Допускается вырабатывать бензин, предназначенный для применения в южных районах, со следующими показателями по фракционному составу:

10 % перегоняется при температуре не выше 75 °С;

50 % перегоняется при температуре не выше 120 °С;

4. Для бензинов, изготовленных с применением компонентов каталитического риформинга, допускаемая температура конца кипения не выше 205 °С для летнего и не выше 195 °С – для зимнего.

Таблица 2.9. Характеристики автомобильных экспортных бензинов и АИ-98

Показатели	А-80	А-92	А-96	АИ-98
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	755	770	770	Не нормируется
Детонационная стойкость – октановое число, не менее:				Определение обязательно
моторный метод	76	83	85	88
исследовательский метод	80	92	96	98
Содержание свинца, г/дм^3, не более:				
бензин этилированный	0,15	0,15	0,15	–
бензин неэтилированный	0,013	0,013	0,013	0,013
Фракционный состав:				
температура начала перегонки бензина, °С, не ниже	35	35	35	–
перегоняется при температуре, °С, не выше:				
10 %	70	70	70	70
50 %	120	120	120	120
90 %	190	190	190	190
температура конца кипения, °С, не выше	215	215	215	215
остаток в колбе, %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5
остаток потери, %, не более	4,0	4,0	4,0	4,0
Давление насыщенных паров бензина, кПа (мм рт.ст.), не более	79,9 (600)	79,9 (600)	79,9 (600)	79,9 (600)
Кислотность, мг КОН/100см^3, не более	3,0	3,0	3,0	3,0
Содержание фактических смол, мг/100см^3, не более	5,0	5,0	5,0	5,0
Индукционный период на месте производства бензина, мин, не менее	600	600	600	600
Содержание:				
серы, % (мас.), не более	0,05	0,05	0,05	0,1
меркаптановой серы, % (мас.), не более	0,001	0,001	0,001	–
бензола, % (об.), не более	–	–	–	5,0
МТБЭ, % (мас.), не более	–	–	–	12

Примечание. Для бензинов всех марок: испытание на медной пластинке выдерживают; водорастворимые кислоты и щелочи, механические примеси и вода отсутствуют.

Таблица 2.10. Нормы и требования к качеству автомобильных бензинов по ГОСТ Р-51105–97

Показатели	Нормаль-80	Регуляр-91	Премиум-95	Супер-98	Метод испытания
Октановое число, не менее: моторный метод	76,0	82,5	85.0	88,0	По ГОСТ 51–82 или ASTM D 2700, ИСО 5163–90

Продолжение табл. 2.10

Показатели	Нормаль-80	Регуляр-91	Премиум-95	Супер-98	Метод испытания
исследовательский метод	80,0	91,0	95,0	98,0	По ГОСТ 8226–82 или ASTM D 2699–94, ИСО5164–90
Содержание: свинца, г/дм^3, не более марганца, мг/дм^3, не более фактических смол, мг/100 см^3, не более	 0,010 50 5,0	 0,010 18 5,0	 0,010 – 5,0	 0,010 – 5,0	По ГОСТ 28828–90 или ASTM D 3237–90, EN 237 По п. 7.2 ГОСТ Р 51105–97 или ASTMD3831–94 По ГОСТ 1567–83 или ASTM D 381–94, EN5
Индукционный период бензина, мин, не менее	360	360	360	360	По ГОСТ 4039–88 или ASTM D 525–95, ИСО 7536–94
Содержание серы, % (мас.), не более	0,05	0,05	0,05	0,05	По ГОСТ Р 5044–92 или ASTMD1266–91, ASTM D 2622–94, ASTM D 4294–90,
Объемная доля бензина, %, не более	5	5	5	5	По ГОСТ 29040–90 или ASTM D 44220–94, ASTM D 3606–92, ASTM 4053–91, EN 238
Плотность при 15 °С, кг/м^3	700–750	725–780	725–780	725–780	По ГОСТ Р 51069–97 или ASTM D 1298–90 ASTM D 4052–91, ИСО 3675–93, ИСО 3838–83

Примечания:

1. Содержание марганца определяют только для бензинов с марганцевым антидетонатором (МЦТМ).
2. Автомобильные бензины, предназначенные для длительного хранения (5 лет) в Госрезерве и Министерстве обороны, должны иметь индукционный период не менее 1200 мин.

Таблица 2.11. Характеристики испаряемости автомобильных бензинов всех марок

Показатели	Класс					Метод испытания
	1	2	3	4	5	
Давление насыщенных паров бензина, кПа	35–70	45–80	55–90	60–95	80–100	По ГОСТ 1756–52 или ГОСТ 28781–90, ASTM D 23–94, ASTM D 4953–93, EN 12
Фракционный состав: температура начала перегонки, °С, не ниже	35	35	Не нормируется			По ГОСТ 2177-82 или ASTM D 86-95, ИСО 3405-88

Продолжение табл. 2.11

Показатели	Класс					Метод испытания
	1	2	3	4	5	
перегоняется при температуре, °C, не выше: 10 % 50 % 90 % температура конца кипения, °C, не выше	75 120 190 215	70 115 185 215	65 110 180 215	60 105 170 215	55 100 160 215	
Остаток в колбе, % (об.), не более	2	2	2	2	2	
Остаток и потери, %, не более	4	4	4	4	4	
Доля испарившегося бензина, % (об.), при температуре: 70 °C 100 °C, 180 °C, не менее	10–45 35–65 85	15–45 40–70 85	15–47 40–70 85	15–50 40–70 85	15–50 40–70 85	По ГОСТ 2177–82 или ASTM D 86–95, ИСО 3405–88
Индекс испаряемости, не более	900	1000	1100	1200	1300	По п. 7.4 EN 228

Примечание:
Классы климатических зон:
1-й класс – с 01.04 по 01.10 (зима от –4 до 0 °C)
2-й класс – с 01.04 по 01.10 (зима от –30 до –8 °C)
3-й класс – с 01.04 по 01.10 и с 01.10 по 01.04 (зима от –50 до –15 °C)
4-й класс – с 01.10 по 01.04 (зима 1-го класса)
5-й класс – с 01.10 по 01.04 (зима 2-го класса)
(зима 3-го класса)
Указаны зимние среднемесячные температуры для Одессы, Москвы, Якутска и Салехарда.

Давление насыщенных паров (ДНП). Оно определяет пусковые характеристики двигателя и возможность образования паровых пробок в топливоподающей системе. Определяют ДНП легкие фракции бензина. Нормы на ДНП таковы:

- для автомобильных бензинов всех марок по ГОСТ 2084–77: для летнего – не более 67 кПа, для зимнего – от 67 до 93 кПа;
- для экспортных бензинов – 80 кПа;
- для бензинов по новому российскому ГОСТу Р-51105–97 в зависимости от климатических зон (1÷5 классы) установлены разные нормы ДНП (в кПа):

Для 1-го класса	35–70
Для 2-го класса	45–80
Для 3-го класса	55–90
Для 4-го класса	60–95
Для 5-го класса	80–100

Доля испарившегося бензина (И) нормируется только по ГОСТ Р-51105–97 и составляет:

при 70 °С – от 10–45 % (мас.) (1-й кл.) до 15–50 % (мас.) (5-й кл.)

при 100 °С – от 35–65 % (мас.) (1-й кл.) до 40–70 % (мас.) (5-й кл.)

при 180 °С – не менее 85 % (мас.) для всех классов.

Эта величина наряду с фракционным составом и ДНП регламентирует долю паровой фазы бензина при определенных температурах.

Индекс испаряемости является результирующей расчетной величиной. Он определяется как 10-кратное значение ДНП плюс 7-кратное значение испаряемости бензина при 70 °С, т.е. $И_{70}$:

Инд. исп. = 10 ДНП + 7 $И_{70}$.

Нормы по индексу испаряемости для 1–5 классов, не более:

900, 1000, 1100, 1200 и 1300.

Содержание смол. Смолы в бензине – это продукты окисления углеводородов и полимеризации олефинов. Они являются причиной нагарообразования в цилиндрах двигателя и на клапанах. Поскольку источник образования смол – окисление и полимеризация, то чем дольше контакт бензина с воздухом, тем больше вероятность образования смол. Поэтому сроки хранения бензинов ограничиваются до 1–2,5 года в резервуарах и до 3–6 месяцев в баках автомобилей. Отсюда и двойная норма для автобензинов на месте производства – более 5 мг/100 мл бензина, а у потребителя – не более 10 мг/100 мл бензина.

Для подавления смолообразования вводят присадки – ДСА или ФЧ-16.

Содержание серы. В автомобильных бензинах по ГОСТ 2084–77 ее количество нормируется не более 0,1 % (мас.), а в экспортных бензинах и российских по ГОСТ Р-51105–97 – более 0,05 % (мас.).

Присутствие серы в бензинах вызывает коррозию деталей двигателя, а главное – способствует загрязнению окружающей среды продуктами сгорания серы.

Кислотность определяет коррозионные свойства бензина в жидкой фазе (особенно в присутствии даже следов воды). Измеряется она в мг КОН, пошедших на нейтрализацию кислот (100 мл). Норма для автобензинов – не более 0,8–3 мг КОН/100 мл бензина.

2.2.1.2. АВИАЦИОННЫЕ БЕНЗИНЫ

Авиационные бензины несколько отличаются от автомобильных тем, что эксплуатируются на высоте при низких температурах и должны обеспечивать максимальную мощность двигателя.

Таблица 2.12. Характеристики авиационных бензинов

Показатели	Б-95/130 ГОСТ 1012–72	Б-91/115 ГОСТ 1012–72	Б-92 ТУ 38, 401-58-47–92	Б-70 ТУ-38, 101913–82
Содержание тетраэтилсвинца, г/кг бензина, не более	3,1	2,5	2,0	–
Детонационная стойкость:				
октановое число по моторному методу, не менее	95	91	91,5	70
сортность на богатой смеси, не менее	130	115	–	–
Удельная теплота сгорания, кДж/кг (ккал/кг), не менее	42947 (10250)	42947 (10250)	4273 (1020)	–
Фракционный состав:				
температура начала перегонки, °С, не ниже	40	40	40	40
перегоняется при температуре, °С, не выше:				
10 %	82	82	82	88
50 %	105	105	105	105
90 %	145	145	145	145
97,5 %	180	180	180	180
остаток, %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5
Давление насыщенных паров, Па	33325–45422	29326–47988	29326–47988	47988
Кислотность, мг КОН/100 см^3, не более	0,3	0,3	1,0	1,0
Температура начала кристаллизации, °С, не выше:	–60	–60	–60	–60
Иодное число, г иода/100 г бензина, не более	6,0	2,0	2,0	2,0
Содержание:				
ароматических углеводородов, % (мас.), не более	35	35	Не нормируется. Определение обязательно	12–20
фактических смол, мг/100 см^3 бензина, не более	4,0	3,0	3,0	2,0
серы, % (мас.), не более	0,03	0,03	0,05	0,05
параоксидифениламина, % (мас.)	0,002–0,005	0,002–0,005	–	–
Период стабильности, ч, не менее	12	12	8	–
Цвет	Желтый	Зеленый	Зеленый	Бесцветный

Примечания:

1. Для бензинов всех марок: испытание на медной пластинке выдерживают водорастворимые кислоты и щелочи, механические примеси и вода – отсутствие; прозрачность; плотность при 20 °С – не нормируется, определение ее обязательно.

2. Для авиационного бензина марки Б-91-115, получаемого на основе компонента каталитического крекинга, устанавливаются:

а) иодное число – 10 г иода/100 г бензина;

б) содержание фактических смол – не более 4 мг/100 см^3 бензина.

3. Для авиационных бензинов марок Б-95/130 и Б-91/115, выработанных из бакинских нефтей, допускается содержание *п*-оксидифениламина 0,004–0,010 % (мас.), а на базе бензинов каталитического крекинга – не менее 0,004 % (мас.).

4. С 1 мая по 1 октября нижний предел давления насыщенных паров авиационных бензинов не служит браковочным признаком, за исключением отгружаемых на длительное хранение.

Продолжение табл. 2.12

5. Для авиационных бензинов, сдаваемых после длительного хранения (более 5 лет), допускаются отклонения при определении фракционного состава по ГОСТ 2177–82 для температуры перегонки: 10 и 50 % – на 2 °С; 90 % – на 1 °С. Этилированные авиационные бензины после длительного хранения допускается сдавать с периодом стабильности не менее 2 ч.

6. Норма по удельной теплоте сгорания для бензинов с добавлением базового компонента крекинга должна быть не менее 43157 кДж/кг (10300 ккал/кг).

7. По согласованию с потребителями допускается изготовлять авиационные бензины с нормой по показателю "период стабильности" не менее 8 ч.

Если сравнить их фракционный состав, то видно, что по началу кипения авиационные бензины несколько тяжелее, а по конечным точкам – наоборот (табл. 2.12). Соответственно, значительно ниже у них норма и по давлению насыщенных паров (ДНП) – от 29 до 47 кПа.

Но есть показатели, нормируемые специально для авиабензинов.

Удельная теплота сгорания. Это показатель энергоемкости топлива, имеющий особо важное значение для авиационных бензинов, где мощностные характеристики топлива играют большую роль. Поэтому норма устанавливается только для авиационных бензинов и составляет не менее 42947 кДж/кг (10250 ккал/кг).

Температура начала кристаллизации. Это низкотемпературная характеристика бензина, указывающая на то, при какой минимальной температуре в топливе не выпадают кристаллы, могущие забить фильтры.

Поскольку очень низкие температуры встречаются только в авиации, то и норма введена только для авиационных бензинов: температура начала кристаллизации – не выше минус 60 °С.

Йодное число нормируется потому, что в составе авиационного бензина ограничивается количество образующихся в процессе термодеструкции бензина. Норма установлена не более 2 г йода на 100 г бензина (кроме марки Б-95/130, для которой эта величина установлена не более 6 г йода на 100 г. бензина).

Массовая доля ароматических углеводородов для авиабензинов регламентируется потому, что превышение нормы по ароматике снижает теплоту сгорания.

2.2.2. ДЕТОНАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ БЕНЗИНОВ

Отдельно остановимся на детонационной стойкости (октановом числе и сортности) бензинов, так как этот показатель имеет решающее значение для бензина.

Детонационная стойкость характеризует способность топлива сгорать в двигателе с искровым зажиганием без детонации (от греческого "детоно" – греметь).

Горение топлива (качество горения) определяют три фактора:

- химический состав бензина (соотношение групп углеводородов);
- полнота испарения бензина [характеризуется точками 90 % (об.)];
- качество топливно-водушной смеси (ТВС) по коэффициенту избытка воздуха (т.е. "богатая" или "бедная" смесь).

Химический состав очень важен потому, что разные группы углеводородов окисляются при горении с разной интенсивностью и, соответственно, от этого будет зависеть характер горения.

Полнота испарения определяет степень перевода в паровую фазу бензиновых фракций и, соответственно, скорость, и полноту сгорания.

Чем "богаче" ТВС, тем выше концентрация углеводородов в смеси и тем больше неполнота сгорания топлива.

В связи с этим различают два характерных режима сгорания топлива: нормальное и аномальное горение ТВС.

Нормальное горение от искры зажигания характеризуется тем, что фронт пламени распространяется от искры со скоростью 20–50 м/с.

Аномальное горение состоит в следующем. В конце сжатия ТВС, когда температура и давление высоки, в сжатом объеме ТВС начинают образовываться пероксидные соединения типа R–OOH или R–OO–R. Когда смесь зажигается от искры, давление в камере сжатия резко возрастает, и от этого в объеме несгоревшей части ТВС образование пероксидов быстро нарастает, достигая критической концентрации, при которой начинается их взрывной распад. Распад пероксидов по всему объему несгоревшей (но уже горящей от искры) ТВС приводит к тому, что образуются микровзрывные фронты пламени, распространяющиеся со скоростью 2000–2500 м/с навстречу основному фронту пламени от искры (скорость 20–50 м/с). Происходит столкновение этих фронтов и, поскольку, взрывные фронты на два порядка более быстрые, то происходит многократное отражение от стенок цилиндра ударных волн. Это явление и называют *детонацией*.

Наиболее благоприятные условия для детонации:

– "богатая" ТВС с принудительным наддувом цилиндра воздухом;

– большое количество нормальных алканов в бензине.

Стойкость различных групп углеводородов к образованию пероксидов характеризует их детонационную стойкость.

Ароматические углеводороды – наиболее стойкие из всех, но с увеличением боковых цепей их детонационная стойкость уменьшается.

Изоалкановые углеводороды почти так же стойки, как ароматические.

С увеличением разветвленности цепи детонационная стойкость их растет.

Нафтеновые углеводороды по детонационной стойкости занимают среднее положение и с увеличением боковых алкильных цепей и их разветвленности детонационная стойкость растет.

Олефиновые углеводороды по стойкости почти подобны нафтеновым. Чем короче цепь и чем ближе к краю цепи двойная связь, тем выше детонационная стойкость.

Нормальные алканы обладают наименьшей детонационной стойкостью, причем с ростом длины цепи эта стойкость падает.

Мерой детонационной стойкости является **октановое число** (ОЧ), которое измеряется в сотой шкале.

За нуль этой шкалы принята детонационная стойкость нормального гептана (C_7H_{16}).

Таблица 2.13. Октановые числа различных групп углеводородов

Углеводороды		Октановое число
Ароматические	(C_6–C_8)	106–100
Изоалкановые	(C_7–C_8)	104–100
Нафтеновые	(C_5–C_6)	87–77
Олефиновые	(C_5–C_8)	80–70
Нормальные алканы	(C_5–C_7)	60–0

За 100 % шкалы принята детонационная стойкость изооктана, а точнее, 2,2,4-триметилпентана (C_8H_{18}).

В соответствии с принятой шкалой октановым числом данного бензина называется содержание [(в % (об.)] 2,2,4-триметилпентана в смеси с нормальным гептаном, при котором детонационная стойкость этой смеси и данного бензина идентичны (при постоянной степени сжатия).

Октановые числа групп углеводородов представлены в табл. 2.13.

Детонационную стойкость бензинов (или их октановое число) определяют кроме химического состава бензина, его испаряемости и качества ТВС такие два параметра, как степень сжатия в цилиндре и диаметр самого цилиндра. Чем выше степень сжатия, тем с большим октановым числом потребуется бензин (больше давления сжатия и благоприятнее условия для детонации), и чем больше диаметр цилиндра (при той же степени сжатия), тем также с бóльшим октановым числом потребуется бензин, так как растет расстояние от искры зажигания до стенок цилиндра и увеличивается время горения, в течение которого нарастает образование пероксидов.

Зависимость ОЧ от степени сжатия и диаметра цилиндра описывается эмпирической формулой:

$$\text{ОЧ} = 125,4 - \frac{413}{E} + 0,183 D_ц,$$

где E – степень сжатия; $D_ц$ – диаметр цилиндра; ОЧ – октановое число бензина, требующееся для данных E и $D_ц$.

Сортность – показатель, используемый для характеристики детонационной стойкости авиабензинов.

Сортность – это дополнительная к октановому числу характеристика; она означает увеличение мощности авиационного двигателя в процентах при переводе его с технического эталонного изооктана на данный бензин на богатой смеси с наддувом, при той же степени сжатия и отсутствии детонации. Таким образом, сортность показывает, насколько может быть форсирована работа авиационного двигателя по сравнению с его работой на эталонном изооктане. Величина сортности колеблется от 90 % до 130 %.

Существует несколько методов определения октановых чисел, среди которых основными являются следующие.

Моторные методы. Экспериментально ОЧ определяют двумя методами:

- на установках ИТ9-2М или УИТ-65 (моторный метод);
- на установках ИТ9-6 или УИТ-65 (исследовательский метод).

Детонационный режим двигателей этих установок достигается изменением степени сжатия.

Режимы испытаний топлив на этих установках следующие:

Двигатель (одноцилиндровый с переменной степенью сжатия)	ИТ9-2М или УИТ-65	ИТ9-6 или УИТ-65
Диаметр цилиндра, мм	85	85
Ход поршня, мм	115	115
Число оборотов вала, об/мин	900±10	600±10
Температура, °С:		
смеси	149±1	Не подогревается
воздуха	40–50	52±2
Угол опережения зажигания, °ПВК до ВМТ	От 26 (E=5) до 19 (E=7)	13
Состав смеси	Соответствует максимуму детонации	

Видно, что условия испытания по моторному методу более жесткие, чем по исследовательскому. В связи с этим и октановое число, получаемое исследовательским методом, всегда выше, чем получаемое моторным методом. Разность между октановыми числами, найденными исследовательским методом (ОЧи) и моторным методом (ОЧм), называется *чувствительностью бензина*. Разные бензины имеют разную чувствительность ОЧи–ОЧм:

Бензины каталитического риформинга жесткого режима (ароматических углеводородов 60–65 %)	10–12
Бензины термокрекинга и коксования (в зависимости от содержания непредельных углеводородов)	4–7
Бензины прямой перегонки и газовый бензин (состоящие преимущественно из *н*-алканов)	1–2

Фактическое ОЧ. Определяется в лабораторных условиях на полноразмерном серийном ДВС. Это определение наиболее реально отражает поведение бензина в реальных условиях, но используется очень редко, потому что очень сложен сам опыт и требуется большой расход эталонной смеси на одно определение. Этот метод используется только тогда, когда освоена конструкция нового ДВС и для нее необходимо найти наиболее достоверное значение ОЧ.

Косвенные (безмоторные) методы. Они состоят в том, что определяют окисляемость паров бензина и по ней косвенно устанавливают октановое число.

На рис. 2.1 показана схема установки для определения ОЧ одним из косвенных методов. Установка состоит из шарового реактора, помещенного в термостат и имеющего внутри термопару. Давление в реакторе 3–4 атм. Через него непрерывно пропускают воздух (расход – примерно 1 л/мин). Для определения октанового числа на входе в реактор с помощью крана-дозатора (КД) в поток воздуха подают порцию бензина (12–15 мкл). В реакторе образуется бедная ТВС, и пары бензина при температуре в реакторе 300 °С окисляются (протекает реакция холодно-пламенного окисления – РХПО). Это вызывает некоторое повышение температуры в реакторе, которое фиксируется на потенциометре (П).

До этого строят тарировочный график зависимости ОЧ от скачка температуры (рис. 2.2). Для этого берется несколько образцов с известными октановыми числами и для них определяются скачки температуры.

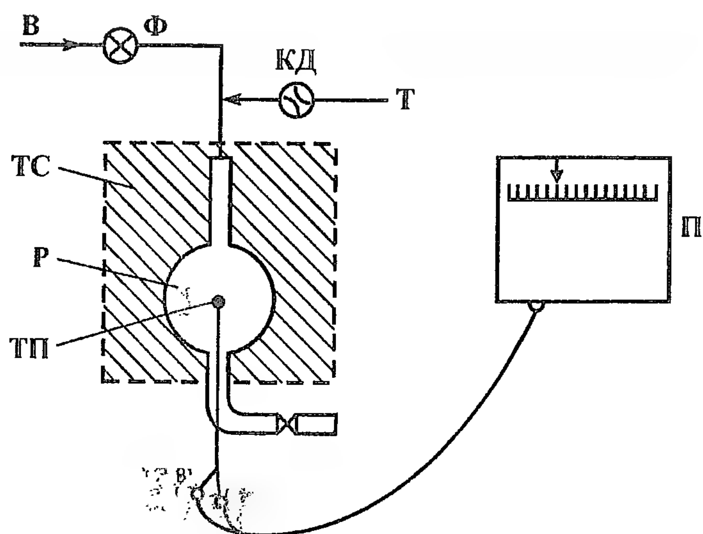


Рис. 2.1. Схема установки для определения октановых чисел косвенным методом:
Р – реактор; ТС – термостат; ТП – термопара; П – потенциометр; Ф – фильтр; КД – кран-дозатор; В – воздух; Т – топливо

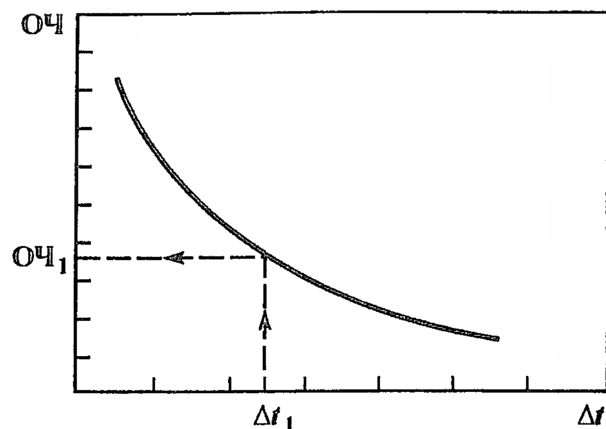


Рис. 2.2. График для нахождения октанового числа (ОЧ) по перепаду температур в реакторе (Δt)

Для данного бензина по полученному Δt_1, пользуясь тарировочным графиком, находят $ОЧ_1$.

Обычно такой прибор используют на установках каталитического риформинга, на потоке стабильного бензина. Ошибка определения составляет в этом случае 1–2 пункта по сравнению с моторным методом. На показание прибора влияет групповой углеводородный состав бензина. При колебании содержания парафинонафтеновых и ароматических углеводородов 20–30 % ошибка определения растет до 4 пунктов. Но для установки, где состав бензина меняется мало, этот метод в потоке дает удовлетворительные результаты.

Расчетные методы. Эти методы удобны, когда бензина мало и надо быстро оценить его моторные свойства. Точность их низка и обычно применение расчетных формул ограничено определенными типами бензинов. Например, формула БашНИИ – для прямогонного бензина:

$$ОЧ = 250{,}9 - 281{,}3\rho_4^{20},$$

где ρ_4^{20} – плотность.

Другая формула – для фракций НК = 200 °С прямогонного бензина:

$$ОЧм = 100А + 70Н + 50·ИП - 12·НП,$$

где А, Н, ИП и НП – содержание в долях единицы ароматических, нафтеновых, изопарафиновых и нормальных парафиновых углеводородов соответственно.

Имеется ряд методов расчета ОЧ по хроматограмме бензина.

В заключение приведем октановые числа наиболее ценных бензинов, вырабатываемых в технологических процессах.

	Россия	США
Установки каталитического риформинга	>90*	>90*
Остальные 50 % установок	95*	98*
Установки каталитического крекинга	89*	92*
Установки алкилирования	91**	94**

* – ОЧи; ** – ОЧм.

Видно, что Россия по качеству бензинов еще уступает США.

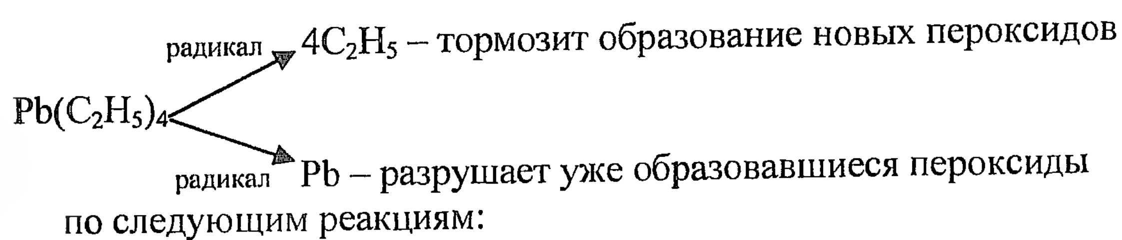
Наконец, приведем значение сортности авиабензинов ниже и выше 100 % в зависимости от ввода добавок:

	Сортность
Смесь эталонного изооктана и *н*-гептана:	
90 % и 10 %	90
95 % и 5 %	95
100 % и 0 %	100
Технический эталонный изооктан + ТЭС (г/кг):	
0,315	116
0,705	130
1,26	139
1,9	147
2,53	153
3,0	161

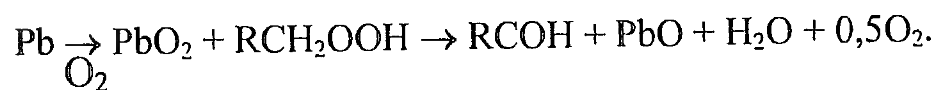
2.2.3. АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ ПРИСАДКИ

Антидетонационными присадками называют вещества, добавление которых в малых количествах существенно повышает детонационную стойкость бензина. Они бывают алкилсвинцовые и алкилмарганцевые.

Алкилсвинцовые – это тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ и тетраметилсвинец $Pb(CH_3)_4$, но последний в отечественной практике не применяется. Механизм действия тетраэтилсвинца состоит в следующем:



по следующим реакциям:



$$Pb \xrightarrow[O_2]{} PbO_2 + RCH_2OOH \rightarrow RCOH + PbO + H_2O + 0{,}5O_2.$$

Чтобы твердый оксид свинца не откладывался на внутренних поверхностях цилиндра и клапанов, к тетраэтилсвинцу добавляют специальное вещество, образующее в PbO летучее соединение, выносящее оксид свинца с выхлопными газами:



$PbO + C_2H_4Br_2 \rightarrow$ летучее соединение.

Смесь тетраэтилсвинца с дибромэтаном ("выносителем") называется *этиловой жидкостью*. Состав этиловой жидкости (в %):

Тетраэтилсвинец	54–58
Дибромэтан	33–36
Хлорнафталин	6–8
Антиокислитель	0,03
Бензин Б–70	90–100

Дозировка этиловой жидкости обычно составляет 1,5–4,0 мл/кг бензина.

Таблица 2.14. Приемистость бензинов, полученных в разных технологических процессах

Процессы	ОЧм		Разность
	без ТЭС	с 0,82 г/л ТЭС	
Каталитический крекинг	78	82	4–5
Каталитический риформинг	83	89	6–10
Алкилирование	90	100	9–10
Гидрокрекинг	76	90	12–15
Первичная перегонка нефти	60	75	15–16

При добавлении тетраэтилсвинца (ТЭС) к бензину его октановое число повышается, поэтому разность чисел бензина с добавкой ТЭС и бензина в чистом виде (без добавки ТЭС) называется **приемистостью** бензина.

Приемистость зависит от группового химического состава бензина. Для бензинов, полученных в разных технологических процессах, она приведена в табл. 2.14.

Эффективность этиловой жидкости должна составлять 17 единиц по моторному методу при добавлении 2 см^3 этой жидкости к 1 кг смеси, состоящей из 70 % эталонного изооктана и 30 % *н*-гептана.

Алкилмарганцевые антидетонаторы бывают двух типов: ЦТМ – циклопентадиенилтрикарбонил марганца и МЦТМ – метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца.

По приемистости они близки к ТЭС, но значительно менее токсичны (при добавлении 1–2 г/кг бензина). Их крупный недостаток: они дают нагар в цилиндре двигателя, что приводит к перебоям в его работе. По этой причине ЦТМ и МЦТМ не нашли широкого применения, хотя по новому ГОСТ Р-51105 для бензинов Нормаль-80 и Регуляр-91 (см. табл. 2.10) предусматривается введение таких присадок.

2.2.4. ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ

Практически значимой проблемой является оптимизация ОЧ по фракциям. В качестве примера на рис. 2.3 показана кривая октановых чисел отдельных фракций бензина в чистом виде (кривая *1*). При среднем ОЧ = 90 низкокипящие фракции имеют ОЧ ниже (84–88), а высококипящие – выше. Это важно, потому что при нажатии педали газа автомобиля впрыскивается увеличенная порция бензина (самый опасный по детонации режим "богатой" смеси) и в первый момент преимущественно испаряются легкие фракции (самые низкооктановые), поэтому начинает сильно детонировать.

Если к такому бензину добавить компонент с высоким ОЧ, кипящий в пределах 50–100 °С, то можно добиться некоторого спрямления этой кривой (кривая *2* на рис. 2.3). Это можно сделать, если добавить смесь двух эфиров – МТБЭ и МТАЭ; к.п.д. использования бензина при этом возрастет.

Использование ТЭС в бензинах приводит к отравлению окружающей среды соединениями свинца (в виде аэрозоля).

Для справки: вдоль автострад на расстоянии 40 м в обе стороны в почве свинца содержится в 10–20 раз больше нормы и вся растительность отравлена, если транспорт работает на этилированном бензине.

Однако "живучесть" ТЭС объясняется следующими причинами:

- стоимость его в 50–100 раз ниже углеводородной высокооктановой добавки (например, АрУ) той же эффективности;
- снижение ОЧ на 1 пункт влечет перерасход бензина на 1,3 % (в частности, перевод ГАЗ-24 с Аи-93 на А-76 ведет к перерасходу бензина на 10 %);
- уменьшение степени сжатия на 1 единицу ведет к росту расхода бензина на 7,5 %.

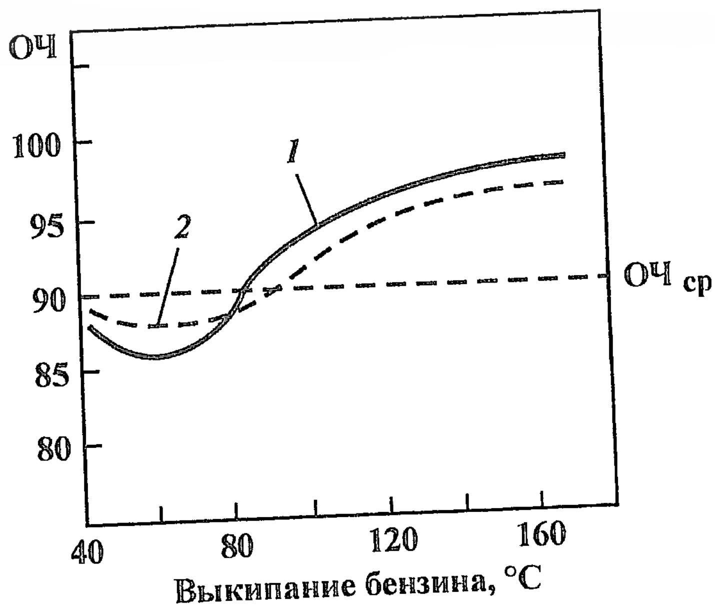


Рис. 2.3. Распределение октановых чисел по фракциям бензина каталитического риформинга в чистом виде (*1*) и после добавления смеси МТБЭ и МТАЭ в соотношении 1 : 1 в количестве 11 % (*2*)

Законодательство многих стран постепенно ограничивает применение ТЭС и заменяет его углеводородными высокооктановыми добавками. В России доля неэтилированных бензинов составляет в настоящее время 50 %, а в США – 95 % и это показывает, что страна располагает огромными ресурсами высокооктановых добавок.

Глобальное решение задачи в перспективе – полное исключение ТЭС за счет:

- ввода углеводородных высокооктановых добавок;
- широкого использования сжатых и сжиженных газов;
- применения альтернативных топлив.

О газах говорилось ранее (см. разд. 1.1), поэтому здесь остановимся на применении высокооктановых компонентов бензина.

К высокооктановым компонентам относят ароматические углеводороды, алкилбензин, эфиры и спирты.

2.2.4.1. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Крупнотоннажное производство ароматических углеводородов (АрУ) налажено, но объем их выпуска несоизмеримо мал по сравнению с выпуском бензинов и стоимость их высока.

Октановые числа АрУ – самые высокие, но при большом содержании АрУ в бензине растут его нагарообразующие свойства и уменьшается низшая теплота

сгорания (так как АрУ имеют низкое соотношение Н:С). Растет токсичность выхлопных газов двигателя (повышается содержание в них оксидов CO, NO, а также несгоревших углеводородов). Поэтому простое увеличение содержания АрУ в бензине – дело неперспективное и их общее количество должно быть около 25–30 %. В качестве иллюстрации приведем структуру бензинов России и США (в %):

	Россия	США
Бензин каталитического крекинга	12	43
Бензин каталитического риформинга	72	22
Бензин прямой перегонки	3	24
Содержание АрУ (в среднем)	45	28

Из этих данных следует, что в бензинах России преобладают ароматизированные компоненты. Все дело здесь в том, что дефицит бензина каталитического крекинга вынуждает Россию компенсировать его бензином риформинга.

2.2.4.2. АЛКИЛБЕНЗИН

Алкилбензин – это продукт синтеза изобутана с бутиленами – представляет собой концентрат углеводородов (изосоединений) C_8H_{18} и C_7H_{16}. В настоящее время алкилбензин является самым массовым высокооктановым компонентом автомобильных и авиационных бензинов (ОЧм = 90–93). Кроме бутиленов, в производство алкилбензина вовлекаются также пропилен, а в последнее время – и амилены.

На базе бутиленов и частично (до 20 %) пропилена в разных странах вырабатывается следующее количество алкилбензина (в млн т/год):

США	43,6
Западная Европа	4,0
Канада	3,2
Россия	0,6

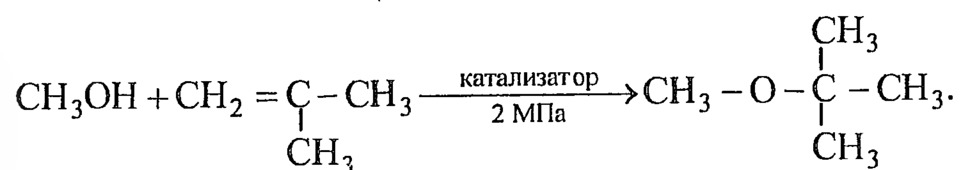
Приведенные данные свидетельствуют о существенном отрыве США от всех стран по мощности более чем в 10 раз, а от России – почти в 70 раз. Это объясняется отсутствием ресурсов бутан-бутиленовой фракции от процесса каталитического крекинга из-за его слабой развитости в России. В России он составляет 5,5 % от мощности всей переработки нефти (в США – 32 %). К тому же у нас отстала техника и технология самого процесса алкилирования, поэтому имеющееся сырье используется не полностью и даже сжигается.

Алкилбензин на базе амиленов производится пока мало (в США – всего около 1 млн т/год), хотя это очень перспективный продукт. Его основные преимущества: давление насыщенных паров (ДНП) составляет всего 20 кПа, ОЧср – около 90, выход алкилата – около 2 $м^3/м^3$ олефина.

При совмещении алкилирования с получением МТАЭ (когда изоамилен вовлекается в производство МТАЭ) алкилируют нормальные амилены и алкилат получается с ОЧ ниже на 0,5 пункта.

2.2.4.3. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Это один из самых высокооктановых компонентов, представляющий собой продукт синтеза метанола с изоолефинами C_3, C_4, C_5. Например, наиболее известный метил-*трет*-бутиловый эфир получается по следующей реакции:



Основные структурные формулы эфиров и их свойства приведены в табл. 2.15.

Сложные эфиры все больше используются как компоненты бензинов, так как они позволяют:

- понизить точку выкипания 50 % (об.) бензина и улучшить его испаряемость на переходных режимах;
- повысить ОЧ смеси без добавки ТЭС;
- сократить содержание CO в выхлопных газах за счет более полного сгорания ТВС благодаря наличию химически связанного кислорода в эфире – примерно 16–18 % (мас.) от молекулярной массы.

Производство сложных эфиров в мире приведено в табл. 2.16.

Таблица 2.15. Свойства некоторых сложных эфиров

Эфир	Формула	ОЧи	ОЧм	$ОЧ_{ср}$	Температура кипения
МТБЭ	$CH_3-O-C(CH_3)_2-CH_3$	118	110	109	55
ЭТБЭ	$CH_3-CH_2-O-C(CH_3)_2-CH_3$	118	102	110	70
МТАЭ	$CH_3-O-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$	111	98	104,5	87
ДИПЭ	$(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2$	110	99	104,5	69

Таблица 2.16. Производство сложных эфиров в мире

Страны	Производство, млн т/год		
	МТБЭ	МТАЭ	ЭТЭБ
США	12	0,9	0,3
Остальные страны	11	–	–
в том числе Россия	0,5	–	–

Несмотря на то что МТБЭ – самый легкокипящий из эфиров, он остается самым распространенным. При смешении его с бензином – около 11 % (мас.) – ДНП смеси будет около 60–70 кПа, а если смешать ЭТБЭ и МТАЭ в соотношении 1:1 в том же количестве, то ДНП понизится до 20–30 кПа, что очень важно для бензина.

Но у эфиров есть и недостатки:

- низкая теплота сгорания (35–37 МДж/кг) по сравнению с бензинами (42–43 МДж/кг), т.е. при добавлении их к бензинам снижается энергетический потенциал последних;
- высокая теплота испарения (320–350 кДж/кг) по сравнению с бензинами (180 кДж/кг); это приводит к тому, что на их испарение тратится очень много тепла, что отрицательно сказывается на работе ДВС.

Эфиры добавляют к бензинам в количестве около 10–12 %, причем не один МТБЭ (он имеет относительно низкую температуру кипения и повышенное давление насыщенных паров), а в смеси с МТАЭ (1:1). В этом случае улучшается кривая ОЧср по легким фракциям.

2.2.4.4. СПИРТЫ

Спирты могут служить альтернативными топливами и добавками к бензинам. Их некоторые свойства приведены в табл. 2.17.

По таким показателям, как теплота сгорания и испарения, спирты уступают даже эфирам. Кроме того, они неограниченно растворимы в воде (т.е. гигроскопичны). Тем не менее благодаря их низкой себестоимости они могут найти самое широкое применение. Так, в Бразилии в 80-х годах производство этанола из тростника составляло около 3 млн т/год и его стоимость была около 0,4 долл./л (для сравнения: бензин стоил 0,76 долл./л). В стране в этот период примерно 10 % всех автомобилей работало на чистом этаноле.

Таблица 2.17. Свойства спиртов и бензина

Показатели	Метанол	Этанол	Изопропанол	Бензин
Относительная плотность	0,796	0,794	0,789	0,770
Температура кипения, °С	65	78	82	30-180
Теплота сгорания, МДж/кг	20	27,7	30,4	42,7
Теплота испарения, кДж/кг	1156	913	741	180
ОЧи / ОЧм	114/95	111/94	106/99	98/88
Растворимость в воде, %	Не ограничена			0,02

Годовая выработка спиртов по всем странам неизвестна; в США она составляет (млн т/год):

Метанол	6,8
Этанол	4,5
Изопропанол	0,5

Чаще всего к бензинам добавляют метанол и этанол в количестве до 20 % (мас.) и такая смесь называется "газохол". Однако расход его на 15–20 % выше, чем чистого бензина, и в этом состоит недостаток такой смеси.

Подытоживая проблему выработки высокооктановых бензинов, можно привести данные фирмы "ПЕИС" (США), которая провела сопоставление различных путей получения таких бензинов. Результаты этого сопоставления таковы:

- развитие и совершенствование процессов получения базовых компонентов бензинов позволит повысить ОЧ суммы неэтилированных бензинов, в частности:
  - развитие и совершенствование каталитического риформинга за счет новых катализаторов, реакторов и схем – на 4,0 пункта;
  - развитие и совершенствование каталитического крекинга за счет новых катализаторов – на 1,5 пункта;
  - введение эфиров и спиртов в бензины (в объемах прогнозных количеств спиртов) обеспечит рост ОЧ суммы неэтилированных бензинов на 0,8–1,0 пункт.

Таким образом, самый перспективный путь – это развитие и совершенствование процессов риформинга и крекинга; в рамках углубления переработки нефти реализуется именно этот путь.

2.2.5. ПРОИЗВОДСТВО БЕНЗИНОВ

По старому ГОСТ 2084–77 вырабатывается четыре марки автомобильных бензинов: А-76, АИ-91, АИ-93 и АИ-95 (в марках "А" цифры означают октановое число моторным методом, а в марках "АИ" – исследовательским методом). Все эти бензины допускается использовать с этиловой жидкостью; марки АИ-95 и АИ-98 с алкилсвинцовыми антидетонаторами выпускать не разрешается.

Бензины для экспорта вырабатываются по ТУ 38.001165 марок А-80, А-92, А-96 и АИ-98 (во всех этих марках цифры означают октановое число исследовательским методом). Кроме АИ-98, все бензины можно выпускать как этилированными, так и неэтилированными.

По новому, российскому ГОСТ Р-5105–97 предусмотрено также четыре марки: Нормаль-80, Регуляр-91, Премиум-95 и Супер-98 (все цифры –ОЧ по исследовательскому методу), причем все неэтилированные.

Бензин Нормаль-80 предназначен для грузовых автомобилей наряду с А-76. Регуляр-91 используются взамен АИ-93. Бензины Премиум-95 и Супер-98 полностью отвечают европейским требованиям, конкурентоспособны на европейском рынке и предназначены в основном для иностранных автомобилей, завозимых в Россию.

В соответствии с требованиями европейских норм, в этих бензинах установлена объемная доля бензола не более 5 %, а также ужесточено требование по содержанию серы – до 0,05 %.

В состав наиболее низкооктанового бензина А-76 входят:

- бензин каталитического риформинга (20–30 %);
- бензин каталитического крекинга (30–40 %);
- бензин прямой перегонки (термокрекинга) (35–45 %).

В более высокооктановых бензинах (АИ-93, АИ-95 и АИ-98) увеличивается доля бензина риформинга и крекинга и, кроме того, в них добавляется алкилбензин (10–20 %) и толуол (5 %).

Составы современных и перспективных Европейских и Американских бензинов диктуются двумя условиями:

- хорошими моторными характеристиками (по октановому числу);
- возрастающими экологическими требованиями по уменьшению вредных выбросов.

Это достигается тем, что в состав бензина вводятся высокооктановые добавки (в том числе кислородсодержащие), исключается этилирование, уменьшается содержание ароматических углеводородов (в том числе бензола), изменяется фракционный состав и, соответственно, давление насыщенных паров и заметно сокращается содержание серы.

В настоящее время в странах Запада вырабатывается три вида автобензинов:

- рядовой (его выработка уменьшается);
- премиальный (базовый);
- реформулированный (РФБ), включающий кислородсодержащие компоненты (выпускается с 1995 г., его выработка растет).

Таблица 2.18. Состав и показатели качества среднего бензина стран Запада и РФБ

Состав и показатели качества	Средний бензин стран Запада	РФБ
Компонентный состав, %:		
бензин риформинга	30	27
бензин каталитического крекинга	41,4	28,4
алкилбензин	13,3	20,7
бензин первичной перегонки нефти	4,1	3,7
изомеризат	4,0	3,6
бензин гидрокрекинга	2,7	2,5
бутаны	3,7	2,5
МТБЭ	–	11,0
Показатели качества:		50
давление насыщенных паров, кПа	70	
содержание:		
кислорода, % (мас.)	–	2,0
ароматических углеводородов, % (об.)	32,1	29,1
бензола, % (об.)	1,5	1,4
олефинов, % (об.)	13,2	7,2
выкипает при 93 °С, % (об.)	41,9	45,0
выкипает при 149 °С, % (об.)	82,0	90,0
содержание серы, ppm	339	309

Для сравнения в табл. 2.18 приводятся составы среднего бензина стран Запада и РФБ и показатели качества этих бензинов.

Видно, что в составе РФБ уменьшена доля ароматических и олефинсодержащих компонентов и сокращено количество летучих компонентов (бутанов и изомеризата). В то же время увеличена доля высокооктановых неароматических добавок (алкилбензина и МТБЭ).

В итоге РФБ отвечает самым строгим американским нормам по экологии:

- у него низкое давление насыщенного пара;
- уменьшено в 2 раза содержание олефинов;
- уменьшено почти на 10 % содержание серы;
- в его составе содержится до 2 % кислорода;
- меньше на 3 % ароматических углеводородов, в том числе несколько меньше бензола;
- больше выход фракций, выкипающих до 93 и 149 °С (что ведет к сокращению потерь углеводородов от испарения и от несгорания в двигателе).

В России такие бензины не вырабатываются, а бензины, намечаемые к выпуску в ближайшей перспективе, почти по всем показателям уступают РФБ США: у них ДНП не выше 80 кПа, бензола не более 5 %, серы не более 500 ppm и т.д.

Авиационные бензины по ГОСТ 1012–72 вырабатываются двух марок: Б-95/130 и Б-91/115 (число в числителе – ОЧм, в знаменателе – сортность).

Бензин Б-95/130 выпускается на базе бензина каталитического крекинга (70 %) с добавкой алкилбензина (25 %) и небольшого количества ароматических углеводородов (5 %); добавляется также примерно 3,3 г/кг ТЭС.

Бензин Б-91/115 также имеет в своей основе бензин крекинга (45 %) и алкилбензин (20 %) с ароматическими углеводородами (3 %), но к нему добавляют около 30 % бензина прямой перегонки.

Кроме того, по двум техническим условиям (см. табл. 2.12) вырабатываются еще две марки бензинов – Б-92 и Б-70. В эти бензины входят, главным образом, три компонента: бензин каталитического крекинга, бензин каталитического риформинга и алкилбензин. В качестве добавок могут быть введены изомеризат, прямогонные фракции, толуол и др.

Как видно из табл. 2.12, в бензины добавляется ТЭС (2–3 г/кг бензина) для достижения требуемой величины сортности. В бензин Б-70 ТЭС не добавляется.

2.3. РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА

Эти топлива предназначены для реактивных двигателей самолетов, вертолетов и ракет. Мировое производство реактивного топлива составляет в среднем 5 % от объема перерабатываемой нефти (примерно 2 % – в Европе и развивающихся странах и 7 % – в Северной Америке). В мирное время военные потребляют около 10 % от общих ресурсов реактивных топлив.

Для справки: масса топлива составляет от 30 до 60 % от взлетной массы самолета, что делает особо важной роль топлива.

Топлива эти однокомпонентные (т.е. смешение их не допускается), с жестко оговоренной технологией получения.

Они должны обеспечивать:

- надежный запуск двигателя в любых условиях;
- устойчивое горение в быстро движущемся потоке воздуха и при больших коэффициентах избытка воздуха (более 2);
- полное сгорание без дыма и нагара;
- высокую скорость и дальность полета и безаварийность.

2.3.1. МАРКИ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ США И РОССИИ

Топлива США разрабатывались начиная с 40-х годов XX века.

JP-1. Введено в апреле 1944 г. (первое реактивное топливо). В первые годы его выработка составляла 60 тыс. gal(US)/сут, что удовлетворяло потребности в нем в период войн, поэтому начались поиски топлива более доступных спецификаций.

JP-2. Введено в 1945 г. Оно было более широкого фракционного состава, поэтому ресурсы его были больше. Использовано как экспериментальное и сейчас не используется.

JP-3. Разработано в 1947 г. как смесь бензина и керосина с широким фракционным составом. Его ресурсы (выход около 45 % на нефть) вполне обеспечивали потребности, но обнаружились значительные потери топлива на больших высотах (из-за высокого ДНП). Поэтому использовано только как экспериментальное.

JP-4. Введено в 1951 г. как вариант JP-3 с низким ДНП. Оно представляло собой смесь нафты с керосином. Нормы его показателей пересматривались в 1953 и 1955 годах. Выпускается до настоящего времени и числится как топливо Jet-B в гражданской авиации и как F-40 в номенклатуре НАТО.

JP-5. Введено в 1952 г. в качестве топлива для самолетов на авианосцах (как менее опасное, чем JP-4). Имеет низкую летучесть и высокую температуру вспышки (+60 °С). Используется также для президентских самолетов и для полетов в Арктику. Выпускается до настоящего времени, но узкий фракционный состав ограничивает его ресурсы в сравнении с JP-4.

JP-6. Экспериментальный керосин высокой термостабильности. Применения не нашел и поэтому не используется.

JP-7. Керосин исключительно высокой термостабильности для сверхзвуковых самолетов SR-71 и "Blackbird".

JP-8. Введено в 1968 г. По свойствам идентично коммерческому топливу гражданской авиации Jet A-1 с высокой температурой вспышки (40 °С) и поэтому было выбрано на замену JP-4. У него один недостаток – высокая температура кристаллизации (–15 °С), что делает его неприемлемым для использования в управляемых баллистических ракетах.

JP-9. Топливо очень высокой плотности (смесь синтетических компонентов). Используется как стартовое топливо крылатых ракет и для прямоточных ВРД.

JP-10. Подобно JP-9.

JP-TS. Смесь на основе высококачественного керосина высокой термостабильности для самолетов U-2.

Топлива России разрабатывались почти в те же годы.

Т-1. Введено в 1948 г. Представляет собой прямогонный керосин с содержанием серы не более 0,1 %. Ориентировано на получение из нефтей Баку. Имеет широкий фракционный состав и относительно высокую норму по минимальной плотности. Фракционный состав (Фр. с.) 130–280 °С.

ТС-1. Взаимозаменяемо с Т-1. Прямогонный керосин с содержанием серы не более 0,25 % (впервые получено из нефтей междуречья Урал–Волга). Фракционный состав определяется нормами на другие показатели. Малая термостабильность. Вырабатывается и в настоящее время. Фр. с. – 130–240 °С.

Т-2. Дистиллят широкого фракционного состава (100–280 °С) из высокосернистых нефтей, имеющий высокую летучесть. Топливо введено в 1957 г. с целью расширения ресурсов авиатоплив. В настоящее время не выпускается и считается резервным.

Т-3. Специально вырабатывалось для ГДР (нормы не опубликованы).

Т-4. Введено в 1957 г. как временное и имеющее широкий фракционный состав и высокое содержание серы. Имело малую термостабильность и окислялось при хранении (вероятно, его получали из дистиллятов вторичного происхождения – крекинга и т.п.).

Т-5. Разработано как топливо для прямоточных ВРД. Спецификации опубликованы в 1959 г. Имеет малую термостабильность, высокую плотность и вязкость и широкий фракционный состав.

Т-6. Введено в 1966 г. для сверхзвуковой авиации (с числом М до 4). Фракция 195–315 °С первичной перегонки нефти с последующим гидрированием

или фракция 195–300 °С газойля каталитического крекинга с последующей гидродеароматизацией. Обладает высокой плотностью (0,845 г/см^3), высокой температурой вспышки, большой теплотой сгорания (36 МДж/л), малым содержанием серы (0,05 %) и ароматических углеводородов (5–8 %). Имеет высокую термостабильность.

Т-7. Вторичное гидроочищенное топливо. Введено в 1966 г. для сверхзвуковой авиации (с числом М более 1) с целью использования в гражданских самолетов (под индексом ТС-1г), но несомненно пригодно как топливо для военных самолетов. Вырабатывалось из малосернистых нефтей. Термостабильно.

Т-8В. Впервые введено в 1968 г. специально для первого отечественного сверхзвукового гражданского самолета ТУ-144 (до М = 2,5). Прямогонная фракция 170–280 °С с последующей каталитической гидродеароматизацией. Имеет хорошую термостабильность и малую испаряемость. Используется также для военной сверхзвуковой авиации и другой техники.

РТ. Впервые введено в 1970 г. для дозвуковых самолетов (но может использоваться до М = 1,5). Фракция 135–280 °С первичной перегонки нефти с последующей гидроочисткой. Содержит смазывающие присадки. Высокая термостабильность (подобно Т-7). Потенциально может использоваться, когда требуется повышенная выработка реактивных топлив (в частности, для замены ТС-1).

Таким образом, в настоящее время вырабатываются реактивные топлива:

- дозвуковые Т-1 и ТС-1 по ГОСТ 10227 (аналог США – JP-4);
- переходное РТ по тому же ГОСТ, которое может использоваться как для звуковых самолетов, так и для сверхзвуковых с числом М до 1,5 (аналог США – JP-5);
- сверхзвуковые Т-6 по ГОСТ 12308 и ТУ 38 101629, а также Т-8В по ТУ 38101560.
- ракетные (марки определяются соответствующими ТУ).

2.3.2. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ

В табл. 2.19 приведены нормы на показатели качества всех марок реактивных топлив.

Рассмотрим основные физико-химические свойства реактивных топлив и определим, какое значение они имеют для работы двигателей самолетов.

Фракционный состав определяется в основном нормами на плотность, вязкость и температуру начала кристаллизации. Но в стандартах указаны предельные значения температур кипения (см. табл. 2.19).

Американское топливо JP-4 имеет пределы кипения 120–250 °С. В зависимости от конкретной нефти состав подбирается таким, чтобы были в норме плотность, вязкость и температура начала кристаллизации.

Таблица 2.19. Характеристики реактивных топлив

Показатели	ТС-1	Т-1	Т -1С	Т-2	РТ	Т-6	Т-8В
Плотность 20 °С, кг/м^3, не менее	780	800	810	755	775	840	800
Фракционный состав:							
температура начала перегонки, °С:							
не ниже	–	–	–	60	165	195	165
не выше	150	150	150	–	155	–	–
перегоняется при температуре, °С, не выше:							
10 %	165	175	175	145	175	220	185
50 %	195	225	225	195	225	255	Не нор-
90 %	230	270	270	250	270	290	мируется
98 %	250	280	280	280	280	315	280
Кинематическая вязкость, мм^2/с, при температуре:							
20 °С, не менее	1,30	1,50	1,50	1,05	1,25	<4,5	>1,5
–40 °С, не более	8	16	16	6	16	60	
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	42900	42900	43100	43120	42900	42900
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	20	20	25	25	20	20
Кислотность, мгKOH/100см^3 топлива	<0,7	<0,7	0,7	<0,7	0,2–0,7	0,4–0,7	0,4–0,7
Иодное число, гI_2/100 г топлива, не более	2,5	2,0	2,0	3,5	0,5	0,8	0,9
Температура, °С:							
вспышки в закрытом тигле, не ниже	28	30	30	–	28	62	45
начала кристаллизации, не выше	–60	–60	–60	–60	–55	–60	–50
Термоокислительная стабильность в статических условиях при 150 °С, не более:							
содержание осадка, г/100 см^3 топлива	18	35	6	18	6	6	6
содержание фактических смол, мг/100 см^3, не более	3	6	6	5	4	4	4
Содержание, % (мас.), не более:							
ароматических углеводородов	22	20	20	22	22	10	22
общей серы	0,20	0,10	0,10	0,25	0,10	0,05	0,10
меркаптановой серы	0,003	–	0,001	0,005	0,001	Отсутствует	0,001

Продолжение табл. 2.19

Показатели	ТС-1	Т-1	Т-1С	Т-2	РТ	Т-6	Т-8В
нафталиновых углеводородов	–	–	–	–	1,5	0,5	2,0
Зольность, %, не более	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Люминометрическое число, не ниже	–	–	–	–	50	45	50
Термоокислительная стабильность динамическим методом при 150–180 °С:							
перепад давления на фильтре за 5 ч, кПа, не выше	–	–	–	–	10	10	10
отложения на подогревателе, баллы, не более	–	–	–	–	2	1	1
Удельная электрическая проводимость, пСм/м:							
при температуре заправки техники, не менее	50	–	–	50	50	–	50
при 20 °С, не более	600	–	–	600	600	–	600
Давление насыщенных паров, кПа, не более	–	–	–	133	–	–	–

Примечания:

1. Для всех топлив: сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи, мыла нафтеновых кислот, механические примеси и вода – отсутствие; испытание на медной пластинке при 100 °С в течение 4 ч – выдерживают.
2. Удельная электрическая проводимость нормируется только для топлив, содержащих антистатическую присадку "Сигбол".
3. Топлива ТС-1 высшего и первого сорта, Т-2 и РТ, предназначенные для применения во всех климатических зонах, за исключением района I_1 (по ГОСТ 16350–80), допускается вырабатывать с температурой начала кристаллизации не выше –50 °С. Допускается применять в климатическом районе I_1 (ГОСТ 16350–80) топлива ТС-1 и РТ с температурой начала кристаллизации не выше –50 °С при температуре воздуха у земли не ниже –30 °С в течение 24 ч до вылета. Топливо для применения в климатическом районе I_1 с температурой начала кристаллизации не выше –55 °С (РТ) и –60 °С (ТС-1) вырабатывают по требованию потребителей.
4. Топливо Т-1С предназначено для специального потребления.
5. В топливе после длительного хранения (более 3 лет) допускается отклонение от норм: по кислотности – на 0,1 мгКОН/100 см^3 топлива; по содержанию фактических смол – на 2 мг/100 см^3 топлива; по количеству осадка при определении термоокислительной стабильности в статических условиях – на 2 мг/100 см^3 топлива.

Вязкость, иначе называемая "противоизносное свойство", определяет распыляемость топлива, его прокачиваемость в топливной системе и износ плунжеров насоса.

Чем меньше вязкость, тем лучше топливо распыляется и выше дисперсность микрокапель. Прокачиваемость также улучшается с уменьшением вязкости.

А вот износ насоса зависит от вязкости сложнее: при увеличении вязкости смазка насоса улучшается, и износ уменьшается, но до определенных пределов – когда вязкость увеличивается так сильно, что затрудняется прокачиваемость и растут затраты энергии на привод насоса. Поэтому при больших значениях вязкости существует верхнее ограничение по вязкости, а при малых – нижнее. Исходя из этого, нормы на кинематическую вязкость таковы, что при 20 °С для всех топлив, кроме Т-6, действует нижнее ограничение (норма "не менее"), а во всех остальных случаях действует верхнее ограничение (норма "не более").

Температура начала кристаллизации, иначе называемая "низкотемпературное свойство", является для авиационных топлив очень важной эксплуатационной характеристикой, поскольку температура в верхних слоях атмосферы порядка минус 50 °С и в случае образования кристаллов в топливе нарушится прокачиваемость топлива, начнут забиваться фильтры тонкой очистки топлива, и двигатель остановится (что чревато самыми тяжелыми последствиями).

Поэтому для всех марок топлив эта температура начала кристаллизации нормируется "не выше минус 60 °С" (кроме топлив РТ и Т-8В, для которых эта норма – "не выше минус 55 °С" и "не выше минус 50 °С").

Кстати, этот показатель для топлива JP-5 равен всего минус 46 °С, что свидетельствует о том, что наши нормы сильно занижены и тут существует определенный резерв ресурсов реактивных топлив.

Нагарообразующие свойства. Они определяются такими показателями, как содержание смол и ароматических углеводородов и высота некоптящего пламени.

Нагар может образовываться у устья форсунок и на стенках камер сгорания.

При образовании нагара у устья форсунок искажается форма факела горения топлива, вместо соосного с камерой факел становится направленным под углом и "бьет" в стенку камеры. Это может привести к местному пережогу стенки и, как следствие, к пожару в двигателе.

При отложении нагара непосредственно на стенках камеры сгорания растет термическое сопротивление стенок, что также приводит к перегреву стенок, их прогару и также к пожару.

Наиболее нагарообразующим компонентом являются смолы (фактические). Их нормы различны и составляют (в мг/100 мл, не более):

ТС-1	3	Т-6	4
Т-1	6	Т-8В	4
РТ	4		

Ароматические углеводороды также относятся к нагарообразующим компонентам, поскольку у них самое низкое отношение Н:С (обедненность водородом), вследствие чего при горении они дают сильно светящееся пламя, усиливающее лучистый теплообмен; все это ведет к отложению нагара и прогару камер сгорания. Особо вредны бициклические ароматические соединения, так как их нагарообразующие свойства значительно сильнее, чем у моноциклических ароматических углеводородов.

Соответственно, нормы содержания ароматических углеводородов для топлив (в %, не более):

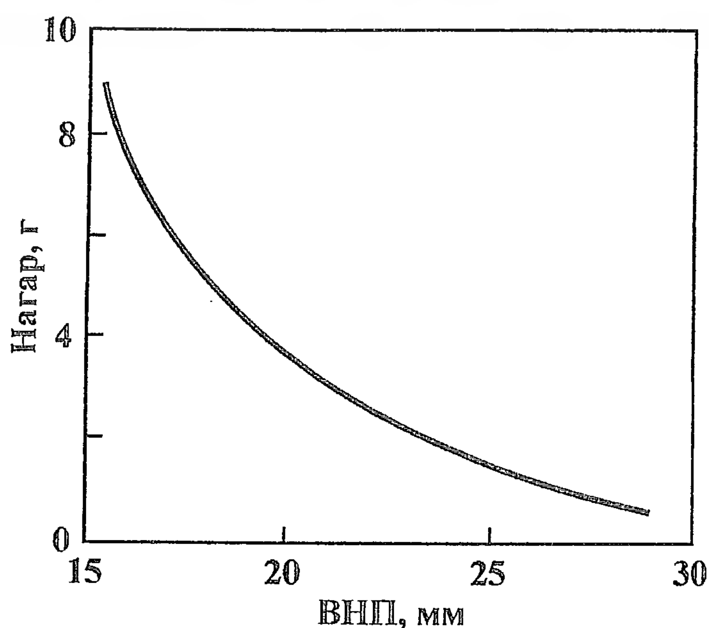


Рис. 2.4. Зависимость нагара от высоты некоптящего пламени (ВНП)

ТС-1, Т-2, РТ 22
Т-6 10

Содержание бициклических ароматических соединений нормируется значением *люминометрического числа*, т.е. светимостью пламени:

ТС-6 .... Не ниже 45
РТ, Т-8В .... Не ниже 50

Наиболее характерный показатель нагарообразующих свойств – это высота некоптящего пламени (определяется в лабораторной фитильной лампе по высоте пламени без копоти). Чем выше высота некоптящего пламени (ВНП), тем меньше нагар.

На рис. 2.4 показано, что при увеличении ВНП от 15 до 30 мм нагар уменьшается от 10 до 1 гр.

Характеристики горения топлива, в том числе данные по нагару, приведены в табл. 2.20.

Таблица 2.20. Характеристики горения топлива

Показатели	Изооктан	Циклогексан	Алкилциклогексан	Т-1	Толуол	Бензол	Метилнефталин
Длина факела при $\alpha = 4$, %	100	104	–	114	120	144	–
Нагарообразование относительно Т-1, %	12	–	30	100	475	640	1020
Нагар, гр.	0,45	–	0,92	3,8	18	24,4	48,2
Отношение С:Н (по массе)	5,33	6,0	5,58	6,22	10,5	12,0	13,2

Нормы на ВНП (в мм, не менее):

ТС-1, РТ 25
Т-1, Т-6, Т-8В 20

Содержание серы косвенно характеризует нагарообразующие свойства, но в основном сера вредна из-за коррозии. Поэтому нормы на содержание серы минимальны и составляют (в %, не более):

ТС-1 0,2
Т-1, РТ и Т-8В 0,1
Т-6 0,05

Термостабильность характеризует топливо по его склонности к образованию смолистых веществ при контакте с воздухом при высокой температуре. При

скорости самолета, в 2–5 раз превышающей скорость звука, топливные баки самолета разогреваются до 150–200 °С, а отсюда – образование смол в топливе и, как следствие – отложение нагара при горении. Мерой термостабильности в статистических условиях является количество смол (в мг), образовавшихся в 100 мл топлива при 150 °С и контакте с воздухом в течение 4 или 5 часов. Определяют для образцов топлива по 50 мл в металлических сосудах с крышками, помещенных в термостат, нагретый до 150 °С, и выдерживаемых в течение указанного выше времени.

Нормы по термостабильности (в мг/100 мл, не более):

ТС-1	18
Т-6, РТ	6

Для топлив, предназначенных к использованию в сверхзвуковой авиации, помимо термостабильности в статистических условиях определяется термоокислительная стабильность динамическим методом. В этих испытаниях топливо, нагретое до 150–180 °С, прокачивается через специальный фильтр в течение 5 ч. Нормируется перепад давления на фильтре (не выше 10 кПа) и отложения на подогревателе не более 1–2 баллов.

Энергетические свойства характеризуются низшей теплотой сгорания, плотностью и содержанием ароматических углеводородов.

Массовая теплота сгорания топлива должна быть максимальной и для нее установлены нормы (в МДж/кг, не менее):

ТС-1, РТ	43,12
Т-6, Т-8В	42,9

Но не менее важна и *объемная теплота сгорания*, т.е. количество тепла, выделяющегося при сгорании 1 литра топлива (МДж/л), поскольку в самолете объемы баков ограничены и важно, сколько энергии даст единица объема топлива.

Объемная теплота сгорания равна массовой теплоте, умноженной на плотность топлива, поэтому чем выше плотность топлива, тем больше объемная теплота сгорания. Плотность же топлива тем выше, чем больше в топливе содержится нафтеновых и ароматических углеводородов.

Ароматические углеводороды имеют наибольшую плотность и поэтому наиболее выгодны с точки зрения объемной теплоты сгорания. Но, с другой стороны, они имеют наименьшее отношение Н:С и наименьшую массовую теплоту сгорания, а также дают нагар при горении.

Исходя из сказанного, подбирается оптимальный состав топлива, который бы обеспечивал его максимальные энергетические свойства.

Этот оптимальный состав складывается из нафтенов (60–80 %), изоалканов (15–30 %) и ароматических углеводородов (5–10 %).

В табл. 2.21 приводятся сравнительные энергетические характеристики некоторых углеводородов и реактивных топлив.

Таблица 2.21 Энергетические характеристики некоторых углеводородов и топлив

Углеводороды и топлива	Плотность, кг/м^3	Теплота сгорания		Температура, °С	
		массовая, МДж/кг	объемная, МДж/л	кристаллизации	кипения
н-Тетрадекан	763	43,57	33,62	+6	254
Тетрациклононан	991	42,7	42,37	–51	469
Трициклодекан	922	43,11	39,76	+10	444
Смесь моноциклических АрУ	910	41,57	37,71	–69	200–242
Смесь бициклических АрУ	963	39,34	37,98	–37	240–280
Топливо ТС-1	776	42,9	33,5	–60	140–240
Топливо РТ	800	43,19	34,5	–60	140–280
Топливо Т-6	850	42,9	36,47	–60	120–250
Топлива США:					
JP-4	770	42,7	32,9	–53	120–250
JP-5	830	41,94	34,31	–46	–
JP-9	940	42,11	39,6	–54	–
JP-10	940	42,11	39,58	–79	–
Ракетные топлива:					
RJ-4	940	41,47	38,58	–50	–
RJ-5	1080	41,7	44,9	–18	–
RJ-6	1020	41,76	42,58	–	–

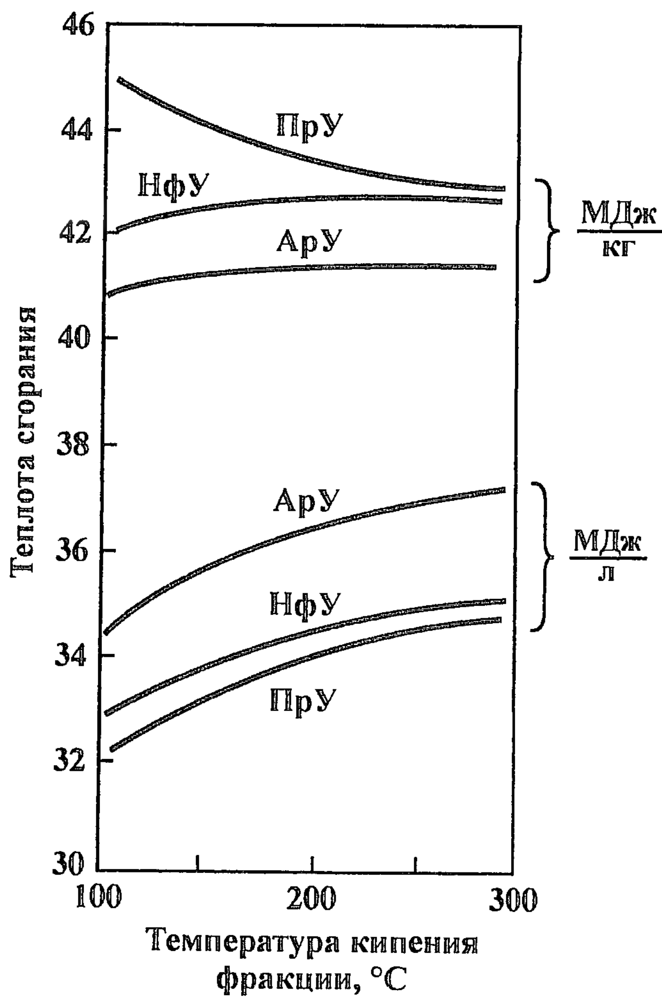


Рис. 2.5. Зависимость массовой (МДж/кг) и объемной (МДж/л) теплот сгорания от температуры кипения фракций для парафиновых (ПрУ), нафтеновых (НфУ) и ароматических (АрУ) углеводородов

Видно, что для веществ с плотностью, близкой к единице (тетрациклононан, ракетные топлива), массовая и объемная теплоты сгорания близки, а для *н*-алканов (*н*-тетрадекан) их разница максимальна. У топлива Т-6 и у некоторых топлив США разница составляет 3–6 МДж/л, что вполне удовлетворяет требованиям авиации.

На рис. 2.5 показано изменение массовой и объемной теплоты сгорания различных групп углеводородов от их температуры кипения. Кривые располагаются почти зеркально. Из этого рисунка следует, что нафтеновые углеводороды наиболее предпочтительны.

Присадки к топливам вводятся для улучшения некоторых свойств, не обеспечиваемых групповым составом и технологией получения топлива.

Обычно число присадок, вводимых в реактивные топлива, крайне ограничено – 1–2 присадки:

- антиокислительные, улучшающие термостабильность топлива;
- противоизносные, улучшающие смазывающую способность топлива.

Иногда (за рубежом) вводится антистатическая присадка.

2.3.3. РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА

Они применяются только для жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) и поэтому есть свои особенности в их применении.

Они бывают однокомпонентными и двухкомпонентными.

Однокомпонентные ракетные топлива содержат в своем составе и горючие элементы, и кислород, например:

Метилнитрат – CH_3ONO_2 (температура кипения 64 °С)

Нитрометан – CH_3NO_2 (температура кипения 101 °С)

Эти топлива горят без подвода кислорода извне и используются в тех случаях, когда подвод кислорода ограничен.

Двухкомпонентные ракетные топлива – это углеводородное горючее, сжигаемое в присутствии сильного окислителя (обычно жидкого кислорода).

Горючее применяется синтетическое и природное. Примером синтетического горючего может служить гидразин, или диамид ($H_2N–HH_2$), кипящий при 113 °С. Природные горючие – это либо жидкий водород, либо углеводороды.

Углеводородные горючие используются самые различные. Это и серийные топлива Т-2 и Т-6, и специально выделенные фракции нафтеновых нефтей ("Нафтил"), а также синтезированные нафтеновые углеводороды.

Свойства некоторых ракетных топлив США были приведены в табл. 2.21.

2.3.4. ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ

Массовыми реактивными топливами в настоящее время практически являются топлива двух марок: ТС-1 (высшего и первого сортов), РТ (высшей категории качества).

Основное сырье для производства массовых реактивных топлив – среднедистиллятная фракция нефти, выкипающая в температурном интервале 140–280 °С.

Топливо ТС-1. В зависимости от качества перерабатываемой нефти (содержания меркаптанов и общей серы в дистиллятах) топливо получают либо прямой перегонкой, либо в смеси с гидроочищенным или демеркаптанизированным компонентом (смесевое топливо). Содержание гидроочищенного компонента в смеси не должно быть более 70 % во избежание значительного снижения противоизносных свойств. Гидроочистку используют, когда в керосиновых дистиллятах нефти содержание общей и меркаптановой серы не соответствует требованиям стандарта, демеркаптанизацию – когда содержание только меркаптановой серы не соответствует требованиям стандарта.

Топливо РТ получают, как правило, гидроочисткой прямогонных дистиллятов с пределами выкипания 135–280 °С. В качестве сырья для гидроочистки используют дистилляты, из которых нельзя получить топливо ТС-1 из-за повышенного сверх нормы содержания общей и меркаптановой серы.

Проблемы, связанные с топливами для реактивной авиации и ракет, в настоящее время заключаются в следующем:

- топлива можно получить не из всех нефтей, а только из специальных, которые обеспечивают нормируемые показатели качества;
- низкий потенциал топливных фракций в нефтях (10–12 %), что сильно уменьшает ресурсы топлива;
- жесткие нормы по таким показателям, как содержание АрУ, температура начала кристаллизации, вязкость и фракционный состав, накладывают такие ограничения, что в итоге резко сокращаются ресурсы топлива.

Использование потенциала топлива РТ составляет сейчас 70–75 %, так как при увеличении этой доли не соблюдаются показатели качества дизельного топлива.

На рис. 2.6 показан практический отбор топлива от нефти за 30 лет (по данным США). Из рисунка видно, что в ранние годы он был на уровне 6–7 %, а затем неуклонно рос, составив 17–18 % в 90-е годы XX века. Такой рост шел за счет совершенствования технологии и ослабления требований по нормам на некоторые показатели.

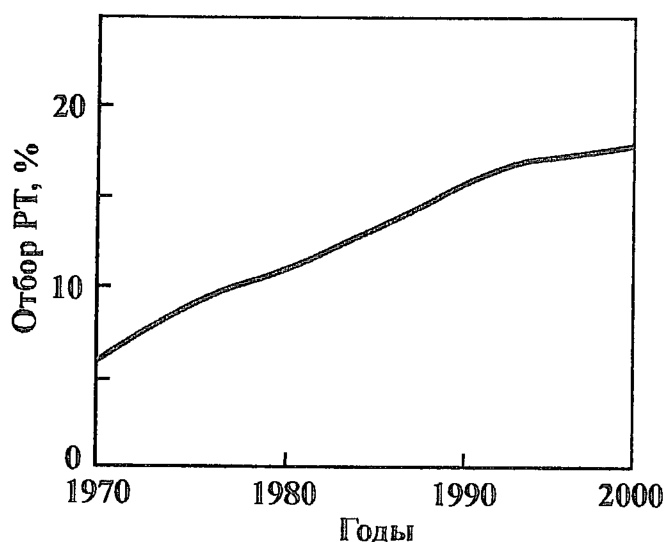


Рис. 2.6. Рост фактического отбора реактивных топлив по годам (по данным США)

Что же в перспективе?

С учетом тенденции снижения добычи легких нефтей, пригодных для получения топлив ТС-1 и РТ, возможны следующие варианты.

1. Повышение нормы на содержание АрУ до 23–25 %. Тогда для получения РТ будут пригодны до 75 % всех нефтей. Но это потребует некоторых конструктивных изменений тур-

бореактивного двигателя, так как при этом увеличивается возможность нагароотложений.

2. Повышение нормы на температуру начала кристаллизации до значений "не выше минус 50 °С", а на некоторые марки топлива – до "не выше минус 40 °С", поскольку топливо в баках никогда не охлаждается до минус 50 °С. Это видно на примере двух лайнеров – ИЛ-62 и БОИНГ-747 (рис. 2.7). Кривые изменения (снижения) температуры топлива в баках показывают, что у ИЛ-62 через 10 ч полета топливо в баках охлаждается до минус 43 °С, а в баках БОИНГ-747 – до минус 48 °С. В самолете ИЛ-86 топливо в баках охлаждается всего до минус 35 °С.

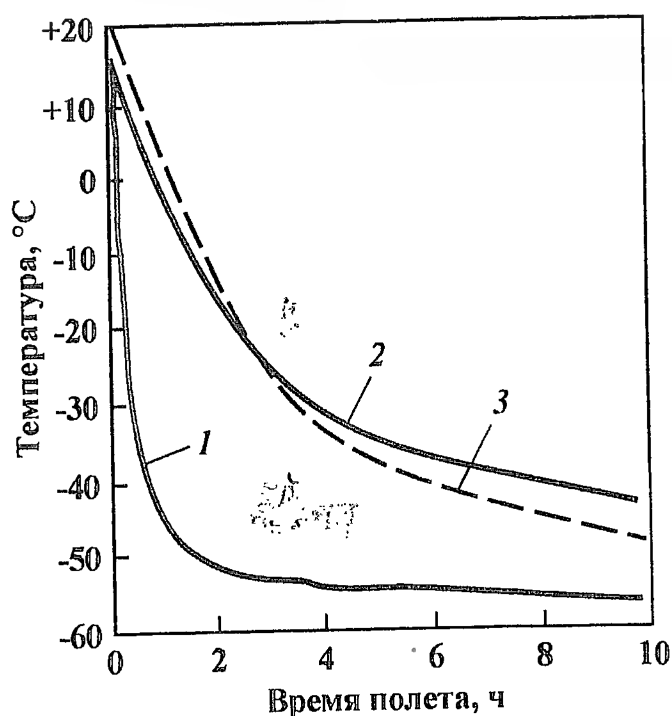


Рис. 2.7. Изменение температуры топлива в баках самолетов во время полета:
1 – температура окружающего воздуха; *2* – температура топлива в баках ИЛ-62; *3* – температура топлива в баках БОИНГ-747

Топливо с температурой начала кристаллизации не выше минус 40 °С серийно вырабатывается в Англии.

Все это говорит о том, что по низкотемпературным свойствам у отечественных реактивных топлив есть большие резервы и за счет их можно увеличить ресурсы топлив.

3. Расширение фракционного состава как по началу, так и по концу кипения. Первым шагом в этом направлении в ближайшие годы стал бы переход на использование топлива Т-2 (100–280 °С). В дальнейшем повышение конца кипения до 340 или даже 350 °С позволило бы вообще снять проблему с ресурсами реактивных топлив, но для этого потребуется пересмотреть конструкции ТРД и самолета в целом, так как по-иному должна быть построена система топливоподготовки, топливоподогрева, сжигания топлива и др.

4. Применение сжиженного водорода в авиации. Попытки его использования как топлива в обычных авиадвигателях уже делались, но были прекращены из-за сложностей хранения водорода на самолете. В дальнейшем возможно возобновление работ по применению водорода, но уже в новом качестве: как параллельного топлива для малых жидкостных ракетных двигателей – ЖРД (вместе с окислителем), которые могут выполнять роль разгонных двигателей или ускорителей.

2.4. ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА

Дизельные топлива (ДТ) – одни из массовых топлив в стране. Динамика потребления их показана в табл. 2.22.

Таблица 2.22. Динамика потребления дизельных топлив

Страны	Потребление, млн т/год			
	1980 г.	1985 г.	1990 г.	2000 г.
Страны СНГ: производство отношение бензин : ДТ	 102 0,67	 108 0,60	 118 0,59	 145 0,51
США	83	84	90	–
Страны Западной Европы	65	77	85	–
Япония	8	13	16	–

Из табл. 2.22 следует, что происходит непрерывный рост потребления дизельных топлив и их доли в общем объеме топлив за счет дизелизации автомобильного транспорта.

По прогнозу на 2000 г. ежегодно будет продаваться около 2 млн легковых автомобилей с дизельными двигателями и соотношение бензин : ДТ поэтому имеет тенденцию к быстрому уменьшению.

Известно, что дизельные топлива используются в двигателях с воспламенением от сжатия и стационарных газотурбинных установках (ГТУ). Это – если речь идет о легких топливах, кипящих в пределах 150–360 °С и применяемых для быстроходных дизельных двигателей и ГТУ. Но понятие "дизельные топлива" шире и включает в себя самые тяжелые фракции нефти, которые применяются для среднеоборотных и тихоходных двигателей. Поэтому рассмотрим раздельно легкие и тяжелые топлива.

Рассмотрим требования, которым должны удовлетворять дизельные топлива. Они должны:

- обеспечивать хороший пуск двигателя, т.е. воспламеняться с малой задержкой;
- иметь оптимальные фракционный состав и вязкость, обеспечивающие хорошую испаряемость, распыление топлива и смазку насоса;
- давать малое нагарообразование;
- обеспечивать установленные нормой низкотемпературные свойства;
- не вызывать коррозии, т.е. иметь низкую кислотность.

Для быстроходных дизелей и ГТУ топливо выпускается по ГОСТ 305–82 (табл. 2.23), а для среднеоборотных тихоходных – по ГОСТ 1667 (см. далее).

Таблица 2.23. Характеристики дизельного топлива (ГОСТ 305–82)

Показатели	Марки топлив		
	Л	З	А
Цетановое число, не менее	45	45	45
Фракционный состав – перегоняется при температуре, °С, не выше: 50 % 90 %	 280 360	 280 340	 255 330
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм²/с	3,0–6,0	1,8–5,0	1,5–4,0
Температура застывания, °С, не выше, для климатической зоны: умеренной холодной	 –10 	 –35 –45	 – –55
Температура помутнения, °С, не выше, для климатической зоны: умеренной холодной	 –5 –	 –25 –35	 – –
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже: для тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин для дизелей общего назначения	 62 40	 40 35	 35 30
Содержание серы, % (мас.), не более, в топливе: вида I вида II	 0,20 0,50	 0,20 0,50	 0,20 0,50
Содержание меркаптановой серы, % (мас.), не более	0,01	0,01	0,01
Содержание фактических смол, мг/10 см³ топлива, не более	40	30	30
Кислотность, мгКОН/100 см³ топлива, не более	5	5	5
Иодное число, гI_2/100 г топлива, не более	6	6	6
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,01
Коксуемость 10%-го остатка, %, не более	0,20	0,20	0,20
Коэффициент фильтруемости, не более	3	3	3
Плотность при 20 °С, кг/м³, не более	860	840	830

П р и м е ч а н и е. Для топлив марок Л, З, А: сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи, механические примеси и вода – отсутствие; испытание на медной пластинке – выдерживают.

Таблица 2.24. Характеристики экспортного дизельного топлива (ТУ 38.401-58-110–94)

Показатели	Марки	
	ДЛЭ	ДЗЭ
Дизельный индекс, не менее	53	53
Фракционный состав: перегоняется при температуре, °С, не выше: 50 % 90 % 96 %	 280 340 360	 280 330 360
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм²/с	3,0–6,0	2,7–6,0
Температура, С: застывания, не выше	– –10	– –35

Продолжение табл. 2.24

Показатели	Марки	
	ДЛЭ	ДЗЭ
предельной фильтруемости, не выше	–5	–25
вспышки в закрытом тигле, не ниже	65	60
Содержание серы, % (мас.), не более, в топливе:		
вида I	0,2	0,2
вида II	0,3	–
Кислотность, мгКОН/100 см^3 топлива, не более	3,0	3,0
Зольность, %, не более	0,01	0,01
Коксуемость 10%-го остатка, %, не более	0,2	0,2
Цвет, ед. ЦНТ, не более	2,0	2,0
Плотность при 20 °С, не более	860	845

П р и м е ч а н и е. Для обеих марок: испытание на медной пластинке – выдерживают; механические примеси – отсутствие; прозрачность при температуре 10 °С – прозрачны.

Таблица 2.25. Характеристика дизельного топлива с улучшенными экологическими свойствами ("городского") по ТУ 38.401-58-170–96

Показатели	Марки				
	ДЭК-Л	ДЭК-З	ДЭКл-Л	ДЭКл-З$_1$ (минус 15 °С)	ДЭКл-З$_1$ (минус 20 °С)
Цетановое число, не менее	49	45	49	45	45
Фракционный состав: перегоняется при температуре, °С, не выше:					
50 %	280	280	280	280	280
90 % (конец перегонки)	360	340	360	360	360
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	3,0–6,0	1,8–5,0	3,0–6,0	1,8–6,0	1,8–6,0
Температура, °С, не выше:					
застывания	–10	–35	–10	–25	–25
предельной фильтруемости	–5	–25	–5	–15	–25
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже:					
для тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин	62	40	62	40	40
для дизелей общего назначения	40	35	40	35	35
Содержание серы, % (мас.), не более, в топливе:					
вида I	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
вида II	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Содержание меркаптановой серы, % (мас.), не более	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Кислотность, мгКОН/100 см^3 топлива, не более	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Иодное число гI$_2$/100 г топлива, не более	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

Продолжение табл. 2.25

Показатели	Марки				
	ДЭК-Л	ДЭК-З	ДЭКл-Л	ДЭКл-З$_1$ (минус 15 °С)	ДЭКл-З$_1$ (минус 20 °С)
Зольность, %, не более	0,011	0,01	0,04	0,04	0,04
Коксуемость 10%-го остатка, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Коэффициент фильтруемости (до введения присадки в топливо), не более	2	2	2	2	2
Цвет, ед. ЦНТ, не более	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	860	860	860	860	860
Примечание. Для дизельных топлив всех марок: сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи, механические примеси и вода – отсутствие; испытание на медной пластинке – выдерживают.					

Таблица 2.26. Характеристики дизельных топлив для быстроходных двигателей

Показатели	Марки топлива			
	Л	З	ЗС	А
Температура, °С:				
окружающей среды, не ниже	0	–20	–30	–50
застывания, не выше	–10	–35	–45	–55
Содержание серы, %, менее:				
вид I	0,2	0,2	0,2	0,2
вид II	0,5	0,5	0,5	0,4

Кроме дизельного топлива по ГОСТ 305–82 выпускается экспортное топливо по ТУ 38.401-58-110–94, показатели которого приведены в табл. 2.24, а также "городское" по ТУ 38.401-58-170–96 (табл. 2.25).

Марки топлив для быстроходных ДВС классифицируются по двум признакам – климатические условия применения и содержание серы.

Первый признак характеризуется температурой помутнения и температурой застывания, а второй – содержанием серы (по этому признаку различают топлива двух видов – вида I и вида II).

В табл. 2.26 приведены основные марки дизельных топлив, предназначенных для быстроходных двигателей, и их характеристики, указываемые в паспортах.

Обозначаются топлива следующим образом:

Л-0,2-40-ГОСТ 305 (40 – температура вспышки, °С);

З-0,2-минус 35-ГОСТ 305; А-0,4 ГОСТ 305.

2.4.1. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Рассмотрим основные физико-химические свойства дизельных топлив.

Фракционный состав в какой-то мере является функцией важнейших показателей качества – вязкости и температур застывания и вспышки. Но две точки этого состава все-таки нормируются – 50 % (об.) и 96 % (об.).

	Л	З	А
50 % (об.) выкипает при температуре, не выше	280	280	255
96 % (об.) выкипает при температуре, не выше	360	340	330

Первая определяет испаряемость на переходных режимах, а вторая – полноту испарения, т.е. дымность выхлопа.

В последние годы было введено ТУ на дизельное топливо расширенного фракционного состава (ДТ РФС). Для него были введены нормы: 50 % (об.) выкипает при температуре не выше 290 °С; при 360 °С выкипает не более 90 % (об.). Это было сделано для увеличения ресурсов топлив не в ущерб работы двигателей.

Фракционный состав определяет также смолистость топлива (особенно температуру конца кипения) и, как следствие, нагарообразующие свойства. Кроме того, он влияет также на испаряемость и поэтому чем быстроходнее двигатель, тем легче должен быть состав.

Испаряемость и воспламеняемость. Испаряемость определяется фракционным составом и качеством распыления, а от испаряемости зависит и воспламеняемость.

Мерой оценки воспламеняемости служит **цетановое число.** Для этого введена 100%-я шкала, в которой за нуль принята воспламеняемость α-метилнафталина ($C_{11}H_{10}$), а за 100 % – воспламеняемость *н*-гексадекана $C_{16}H_{34}$ (техническое название – цетан).

Таким образом, цетановым числом дизельного топлива называется содержание [в % (об.)] цетана в смеси с α-метилнафталином, при котором воспламеняемость смеси (по совпадению вспышек) идентична испытуемому дизельному топливу.

Экспериментально цетановое число определяется на стандартном двигателе ИТ-9-3 методом совпадения вспышек при переводе с испытуемого топлива на эталонную смесь.

Воспламеняемость тем лучше, чем богаче вещество водородом, т.е. чем больше отношение Н:С, поэтому ряд углеводородов по убыванию цетановых чисел будет таким:

н-алканы >*изо*-алканы > нафтены > ароматические углеводороды;

Для разных групп углеводородов значения ЦЧ различны:

Парафиновые	60–102
Олефиновые	50–90
Нафтеновые	20–40
Ароматические	0–30

Существует много методов расчетного определения ЦЧ по формулам, полученным эмпирически, в зависимости от группового углеводородного состава, например :

ЦЧ = $t_А$ – 15,5

или

ЦЧ = 0,85·ПрУ + 0,1·НфУ – 0,2·АрУ,

где $t_А$ – температура анилиновой точки; ПрУ, НфУ, АрУ – содержание в топливе парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов в % (мас.) соответственно.

Анилиновая точка – это температура взаимной растворимости равных объемов данного топлива и анилина. Она зависит от группового углеводородного состава топлива: чем больше в нем ПрУ, тем выше эта температура, а чем больше АрУ, – тем ниже. Таким образом, в первой эмпирической формуле величина $t_А$ отражает в скрытой форме все тот же углеводородный состав.

Норма на ЦЧ по ГОСТ для всех топлив для быстроходных дизелей – не менее 45 (для ДЭК-Л – не менее 49). Для топлив тяжелых (для среднеоборотных и тихоходных двигателей) ЦЧ не нормируется, потому что, как известно, чем тяжелее фракции нефти, тем для них ниже температура самовоспламенения и поэтому для них проблема воспламенения топлива не стоит.

Оптимальным значением ЦЧ является диапазон 40–50. Ниже 40 наблюдается жесткая работа двигателя, а при значении более 50 увеличивается расход топлива за счет уменьшения полноты его сгорания. Летом двигатель запускается на топливе с ЦЧ = 40÷45, а зимой – с ЦЧ = 45÷50 (при ЦЧ = 55 и больше замедляется горение топлива и двигатель дымит).

За рубежом вместо ЦЧ принято воспламеняемость характеризовать величиной *дизельного индекса* (ДИ), учитывающего как ЦЧ, так и испаряемость топлива. Величина ДИ в большей степени является пусковой характеристикой топлива (особенно при низких температурах). Определяется ДИ по формулам или номограмме, показанной на рис. 2.8, где он назван *цетановым индексом*.

Наиболее известными являются две формулы:

$$ДИ = a(t_А + b)\left(\frac{c}{\rho + c_1} - 1\right),$$

где a, b, c, c_1 – эмпирические коэффициенты; $t_А$ – температура анилиновой точки, °С; ρ – относительная плотность топлива при 15 °С;

$$ДИ = t_А^1 \cdot \rho^1/100,$$

где $t_А^1$ – температура анилиновой точки, °F (°F = 1,8 °С + 32); ρ^1 – плотность в °API.

Для расчета по второй формуле используется соотношение:

$$°API = \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}} - 131,5,$$

или в цифровом выражении:

ρ_{15}^{15}	0,9	0,85	0,8	0,75	0,70
°API	24,5	34,0	44,5	56,5	69,5

Для быстроходных ДВС ДИ=53÷55, а для тихоходных – примерно 40. Соотношение ДИ и ЦЧ можно видеть из следующих данных:

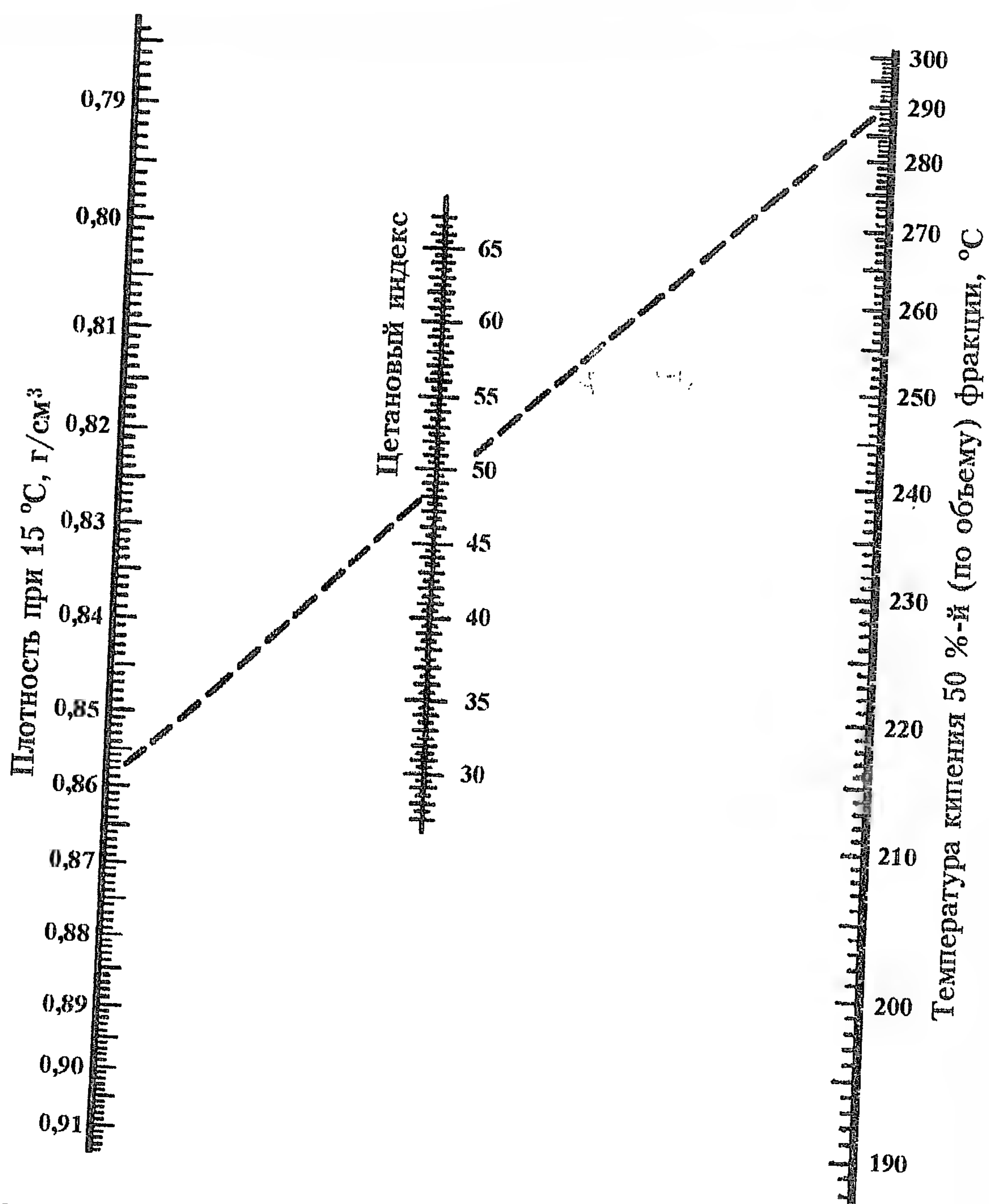


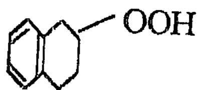
Рис. 2.8. Номограмма для определения цетанового (дизельного) индекса

ДИ	20	30	40	50	60	70	80
ЦЧ	30	35	40	45	55	60	68

Норма для дизельного индекса экспортных топлив – не менее 53.

Методы повышения ЦЧ (ДИ) могут применяться следующие:

- изменение группового углеводородного состава при компаундировании товарного дизельного топлива;
- введение присадок, повышающих воспламеняемость топлива; это – пероксид тетралина $C_{10}H_{12}O_2$



и этилнитрат $C_3H_5HO_2$. Введение этих присадок в количестве 1–3 % повышает ЦЧ на 15–20 пунктов.

Индукционный период – это время от начала впрыска топлива до начала его воспламенения. От индукционного периода (ИП) зависит время опережения впрыска топлива до ВМТ. Чем выше ИП, т.е. затягивается момент воспламенения, тем аномальнее эпюра давления в цилиндре. На рис. 2.9 показано два случая с разными ИП (одно топливо вспыхивает лучше – $ИП_1$, чем другое – $ИП_2$).

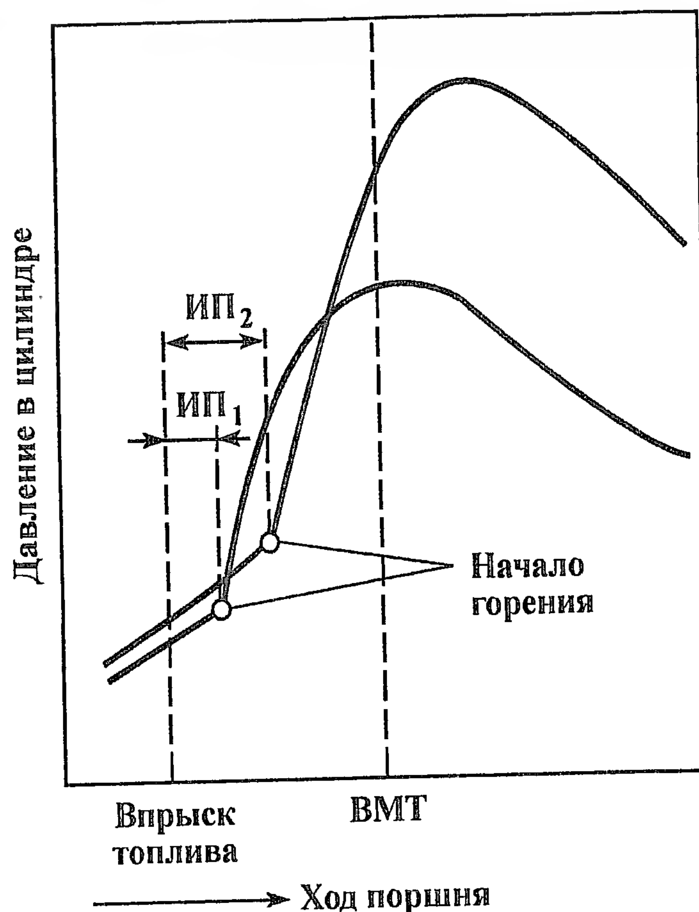


Рис. 2.9. Влияние индукционного периода на максимальное давление в цилиндре:
$ИП_1$ и $ИП_2$ – индукционные периоды топлив 1 и 2

При большом ИП ($ИП_2$) вспышка запаздывает, топливо воспламеняется ближе к ВМТ, когда почти все топливо уже впрыснуто, и поэтому давление в цилиндре растет очень резко и даже продолжает расти после ВТМ. Это является причиной механического стука двигателя, т.е. жесткой его работы. Это не детонация, как у карбюраторного ДВС, а стук из-за аномального роста давления в цилиндре.

Если же ИП мал ($ИЛ_1$), то топливо успевает полностью сгореть до самой ВМТ, и кривая давления имеет нормальный пологий вид.

Вязкость (противоизносное свойство) так же, как для реактивных топлив, оптимизируется по прокачиваемости, распыляемости и смазывающей способности. Последнее связано с тем, что с уменьшением вязкости растет просачиваемость топлива через зазоры плунжерных пар, а с увеличением вязкости возрастает сопротивление топливной системы и сокращается коэффициент заполнения насоса.

Поэтому нормы на кинематическую вязкость даются предельные – от и до (в мм^2/с):

Л	3,0–6,0
З	1,8–5,0
А	1,5–4,0
РФС	3,0–6,5

Низкотемпературные свойства – основной параметр, определяющий марку топлива. Эти свойства характеризуются тремя температурами: применения, помутнения и застывания. Вторая и третья температуры нормированы ГОСТ, а первая на 5 °С выше температуры помутнения, которая определяется содержанием *н*-алканов, выпадающих в виде отдельных кристаллов ("мути") и свидетельствующих о предельной температуре фильтруемости.

Нормы низкотемпературных свойств (в °С, не выше):

	Температура помутнения, °С, не выше	Температура застывания, °С, не выше
Л	−5	−10
З	−25	−35
ЗС	−35	−45
А	–	−55
РФС	+5	0

Содержание серы нормируется не выше 0,2 и 0,5 %, а для экспортных – 0,2 и 0,3 % (указано в марках). Поскольку наиболее коррозионно-активной является меркаптановая сера, а в дизельных топливах есть легкокипящие фракции (ниже 200 °С), то введена норма по содержанию меркаптановой серы (не более 0,01 %).

По экологическим соображениям сейчас за рубежом все больше получает распространение норма по сере не более 0,05 %, а в Швеции – даже не более 0,002 % (т.е. не более 20 ppm). Такие жесткие нормы оправданы с точки зрения охраны окружающей среды, но одновременно они требуют кардинальной перестройки технологии очистки топлив (создания новых высокоэффективных катализаторов, новых реакторных устройств, схем и т.д.). Такая норма введена для городского топлива (Москва) – 0,05 (I вид) и 0,1 (II вид), но такого топлива пока выпускается мало.

Температура вспышки – характеристика пожароопасных свойств топлива. Она является функцией содержания в топливе низкотемпературных фракций: чем ниже температура начала кипения, тем ниже температура вспышки.

Нормы установлены для двух видов топлив:

- для дизелей общего назначения;
- для дизелей тепловозных, судовых и газовых турбин.

Дизели второй группы эксплуатируются в стесненных помещениях, в которых создается большое скопление паров топлива и поэтому условия для возникновения пожара – благоприятны. Для них температура вспышки (°С, не ниже) устанавливается выше, чем для топлив, используемых в дизелях общего назначения:

	Л	З	А	РФС
Общего назначения	40	35	30	40
Тепловозные и судовые	62	40	35	61
Экспортные	65	60	–	–

Содержание смол – показатель нагарообразования и коксоотложений у форсунок – явлений, нарушающих дисперсность распыления и приводящих к местным перегревам. Измеряют содержание смол в мг/100 мл топлива и нормируют этот показатель не более 40 (Л) и 30 (З и А). Кроме того, устанавливается величина коксуемости 10%-го остатка не более 0,3 % для марок Л и всех городских; для остальных – 0,2 %.

Кислотность характеризует коррозионную активность топлива при хранении из-за наличия в топливе органических кислот. Измеряется количеством щелочи (КОН), пошедшей на нейтрализацию кислот. Для всех марок топлив норма установлена не более 5 мг КОН/100мл, кроме экспортных, для которых норма – не более 3 мг КОН/100 мг.

Фильтруемость – характеристика прокачиваемости топлива через фильтры и срока их бессменной работы. Определяется стандартным методом следующим образом (рис. 2.10).

При закрытом кране *4* в бюретку *2* заливают испытуемое топливо немного выше отметки А. Затем открывают кран и секундомером измеряют время прохождения уровня топлива от отметки А до отметки Б (объем между отметками – 2 мл). Записывают время – T_1. После этого доливают 45 мл топлива, поддерживая его уровень выше отметки А, и в конце, когда долиты все 45 мл, опять измеряют время прохождения топлива между этими отметками – T_2 (последняя порция – 2 мл). Вычисляют коэффициент фильтруемости $K = T_2 : T_1$, который должен быть не более 3 для марок топлив Л, З и А, а для городских – не более 2.

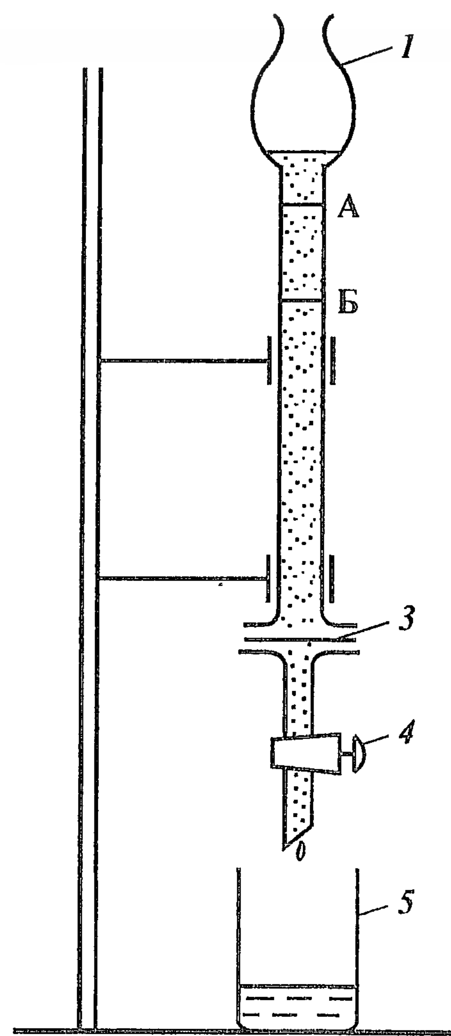


Рис. 2.10. Схема прибора для определения фильтруемости дизельных топлив:
1 – емкость для пробы; *2* – бюретка; *3* – бумажный фильтр; *4* – кран; *5* – стакан; А и Б – метки на бюретке

2.4.2. ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Эти топлива, как правило, однокомпонентные, получают их первичной перегонкой нефти (любой).

На рис. 2.11 показана общая схема получения топлив марок Л, З и А. Перегонкой в АВТ получают в общем случае фракцию 180–360 °С. Если нефть малосернистая, то после защелачивания эта фракция получается как товарное дизельное топливо марки Л (или – при пониженном конце кипения – марки З).

Если нефть сернистая, то прямогонная фракция проходит гидроочистку и направляется на вторичную перегонку, с выделением целевой фракции 200–320 °С. Эта фракция подвергается более глубокой гидроочистке и депарафинизации адсорбцией на установке "Парекс", где получают жидкий парафин (C_{10}–C_{20}) и глубоко депарафинированное дизельное топливо. Из этого топлива и смежных фракций НК-200 и 320–360 ° компаундируются топлива любой марки – Л, З, ЗС и А. Если на заводе имеется установка каталитического крекинга с блоком гидроочистки, то фракция 180–350 °С крекинга до 25 % может вовлекаться в компаунд Л, З, а остальное количество (или полностью все) – направляться в тяжелое топливо марки ДТ.

Тяжелые топлива для среднеоборотных и тихоходных дизелей, в отличие от легких, являются многокомпонентными. Их получают смешением (рис. 2.12) различных фракций от разных вторичных процессов.

Рис. 2.11. Схема получения дизельных топлив различных марок:
АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатка; КК – каталитический крекинг; ГО – гидроочистка; ДТ – дизельное топливо; Л, З, А – марки дизельных топлив "летнее", "зимнее" и "арктическое"; ПЖ – парафин жидкий

Перспективы получения дизельных топлив состоят в следующем.

Расширение фракционного состава. Из двух главных моторных топлив – бензинов и дизельных топлив последнее предпочтительнее, потому что:

- технология получения дизельных топлив значительно проще;
- их удельный расход на 25–30 % ниже, т.е. их использование в двигателях значительно эффективнее;
- вредность выхлопа у дизеля меньше, т.е. топливо экологически предпочтительнее.

Отсюда и относительно большой рост производства дизельных топлив по сравнению с бензинами: за 30 лет (с 1970 по 2000 год) их производство выросло в 2,3 раза. Этот рост продолжается за счет ряда мер, в том числе за счет расширения фракционного состава.

Для этой цели используется несколько способов. Во-первых, это утяжеление дизельного топлива по концу кипения, реализованное в топливе РФС. Это позволило повысить ресурсы топлива на 1,5 млн т/год. Есть предпосылки дальнейшего увеличения конца кипения до 400–410 °С. Во-вторых, это переход на топливо широкого фракционного состава с пределами кипения 100–400 °С, с добавлением соответствующих присадок. Но в этом случае возникают проблемы с ЦЧ, вязкостью и температурами вспышки

Рис. 2.12. Схема получения тяжелых дизельных топлив ДТ и ДМ:
ТК – термокрекинг; ЗК – замедленное коксование

и воспламенения. Решение их связано как с улучшением показателей качества топлива, так и с изменением конструкции двигателя внутреннего сгорания.

В частности, проблемы, связанные с низкотемпературными свойствами, могут быть решены с помощью процессов депарафинизации:

- удаление *н*-алканов (выделение жидкого парафина) на установке "Парекс";
- трансформация *н*-алканов в *изо*-алканы процессом Селектоформинг (селективный гидрокрекинг), позволяющий понизить температуру застывания от +10 до –18 °С.

Снижение содержания серы до 0,05 % и ниже. Это позволит решить не проблемы ресурсов, а проблемы качества, связанные с экологией. В США снижение содержания серы уже достигнуто, а в нашей стране к решению этой задачи мы только приступили.

Развитие процесса легкого гидрокрекинга. При гидроочистке вакуумного газойля для каталитического крекинга переход на легкий гидрокрекинг позволяет получать до 10–15 % высококачественного дизельного топлива с высоким ЦЧ и одновременно углубить очистку от серы газойля.

Легкий гидрокрекинг обычно реализуется при давлении 5–7 МПа, температуре 350–420 °С и позволяет получать как реактивное топливо марки РТ (5–8 %), так и дизельное топливо (до 15 %).

К сожалению, отсутствие катализаторов для этого процесса стало основным тормозом на пути к его широкому внедрению, но в перспективе этот процесс станет решающим в увеличении ресурсов хорошего топлива.

Максимальное извлечение фракций дизельного топлива. В первую очередь, речь идет о том, чтобы утяжелить сырье каталитического крекинга до начала кипения не ниже 350 °С, так как сейчас оно иногда содержит фракций до 350 °С порядка 20–25 %. Это прямая потеря ресурсов дизельного топлива, поэтому реализация этого пути – задача первостепенной важности.

Вторая задача максимального извлечения дизельных фракций касается топочных мазутов. Для снижения их вязкости и температуры застывания в них часто добавляют дизельные фракции или специально недоизвлекают эти фракции в колоннах АВТ. Поскольку мы сжигаем много мазутов, то извлечение дизельных фракций из них позволило бы существенно повысить ресурсы топлива, при этом качество мазутов надо доводить до кондиции с помощью присадок, депрессаторов и вовлечением вторичных дистиллятов.

Увеличение доли вторичных дизельных фракций. В первую очередь речь идет о легком газойле каталитического крекинга (фракции 180–350 °С), который богат ароматическими углеводородами (60–70 %) и поэтому имеет низкое ЦЧ и высокие нагарообразующие свойства. Ресурсы такого газойля достаточно велики: (в США – около 26 млн т/год, или 3,5 % от первичной переработки нефти (ППН), в России эти цифры скромнее – 3 млн т/год, или 0,5 % от ППН. Тем не менее даже по российским меркам это солидная прибавка к дизельным топливам.

Реализовать эти ресурсы можно, добавляя газойль крекинга непосредственно в прямогонное дизельное топливо (10–15 %) либо перед гидроочисткой; во вто-

ром случае долю газойля можно увеличить до (25–30 %), потому что при гидроочистке часть ароматики гидрируется.

Возможны еще два пути. Первый – это гидродеароматизация самого газойля крекинга, но этот путь связан с большой затратой водорода (65–70 нм^3/м^3 газойля). Второй путь – это экстракция ароматических углеводородов из газойля (например, фурфуролом) с вовлечением экстракта в состав котельного топлива. Это очень перспективный путь, хотя технологически более сложный.

Получение топлив из природных битумов и угля. Это вариант будущего, так как и переработка природных битумов, и получение жидких углеводородных топлив из углей находятся пока в зачаточном состоянии (на стадии исследований) и начнут развиваться не раньше 2010–2020 гг. Но тем не менее запасы битумов и угля очень велики, в случае истощения запасов обычных нефтей восполнение ресурсов дизельных топлив вполне реально за счет наращивания переработки битумов и углей.

Применение водно-топливной эмульсии. Это модифицирование топлива путем добавления к нему воды и увеличение за счет этого ресурсов топлива. Работы по водно-топливным эмульсиям (ВТЭ) ведутся давно, но пока они не вышли из опытной стадии из-за ряда проблем.

Многочисленные испытания показали (рис. 2.13), что с ростом содержание воды в ВТЭ снижается ЦЧ смеси, а удельный расход топлива (УРТ) вначале падает на 4–6 %, а затем вновь растет. Все это говорит о том, что оптимальное содержание воды должно быть не более 10 %.

Теоретически закономерности горения ВТЭ не до конца ясны. Эффект снижения УРТ объясняется тем, что эмульгированные капли воды попадают в цилиндр в оболочках из концентратов смолистых веществ (трудносжигаемых) и при достижении температуры такой капли точки кипения воды она мгновенно испаряется, создавая эффект микровзрыва. Это позволяет, во-первых, сильно диспергировать оболочку и, во-вторых, создать локальный центр турбулизации в точке взрыва. Поскольку капель таких по объему цилиндра много, то за счет диспергирования и турбулизации топливо по всему объему полнее сгорает.

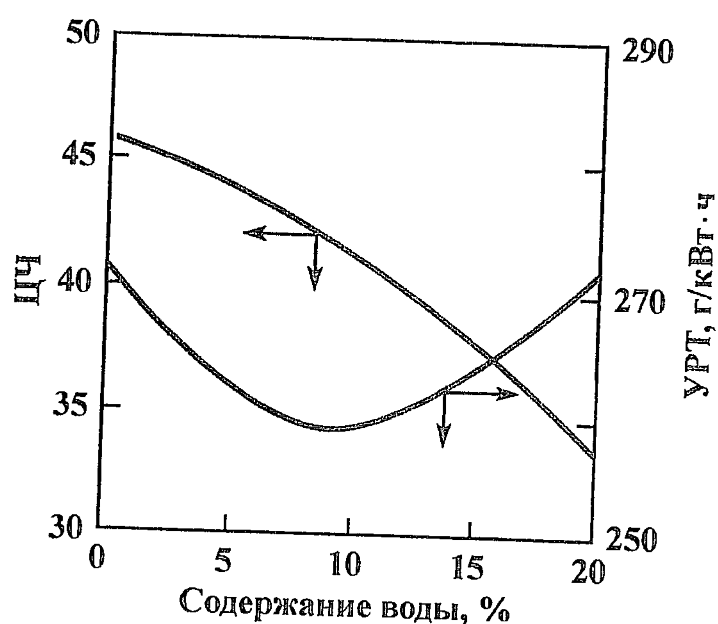


Рис. 2.13. Зависимость цетанового числа (ЦЧ) и удельного расхода топлива (УРТ) от содержания воды в водно-топливной эмульсии (ВТЭ)

Проблемы широкого применения ВТЭ заключаются в приготовлении мелкодисперсной эмульсии воды в топливе, в стойкости такой эмульсии (особенно при низких температурах) и в фильтровании эмульсии без нарушения ее дисперсности количественного состава.

Но эти проблемы стоят остро для быстроходных дизелей.

На судах же, где используют тяжелые топлива с содержанием воды по ГОСТ до 1,5 % (т.е. топливо изначально представляет собой низкоконцентрированную ВТЭ) эти проблемы существуют, но они не так остры.

Стойкость ВТЭ обычно повышают введением в них поверхностно активных веществ (ПАВ), которые являются сильными эмульгаторами, в количествах от 0,5 до 2,5 %.

В качестве фильтров для ВТЭ могут использоваться только никелевые сетки, так как бумажные фильтры задерживают воду.

Альтернативные дизельные топлива. Создание альтернативных дизельных топлив может пойти по следующим направлениям.

1. Синтетические дизельные топлива. Получаются синтезом углерода с водородом (синтез Фишера – Тропша), открытым около 80 лет назад. Процесс включает генерацию синтез-газа ($CO + H_2$) путем паровоздушной газификации угля, очистку газа от вредных примесей, конверсию газа в реакторе на железоникелевом катализаторе и разделение продуктов реакции на фракции, включая дизельное топливо (примерно, 25–30 %) (см. разд. 5.2).

2. Водно-угольные суспензии (ВУС) – это нечто среднее между первоначальной идеей Дизеля и ВТЭ. В этом направлении ведутся лишь исследования, но проблем, которые здесь предстоит решить, больше, чем в случае водно-топливных эмульсий.

Во-первых, это проблема золы, количество которой в углях составляет от 5 до 30 %, и резкое возрастание износа цилиндра, поршня и клапанов.

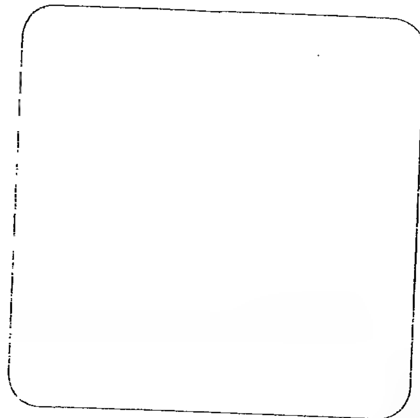
Во-вторых, проблема оптимальной влажности суспензии с точки зрения ее сохранения, перекачки и впрыска в цилиндр.

В-третьих, проблема тонкого помола угля, обеспечения необходимого дисперсного состава частиц и решение вопроса о том, должен ли помол быть централизованным или его следует осуществлять на месте.

В-четвертых, проблема новой конструкции двигателя, позволяющего работать на ВУС.

3. Растительные масла. Из-за ограниченности ресурсов, высокой стоимости и широкого применения в пищевой и химической промышленности эти масла вряд ли получат широкое применение как дизельные топлива. Тем не менее исследования по их применению проводятся, поскольку в определенных условиях (региональных) они могут конкурировать с нефтяными топливами. К этим маслам относятся: соевое, арахисовое, пальмовое, хлопковое и подсолнечное.

У них ЦЧ = 36÷41, содержание серы не более 0,03 %, несколько повышенная кинематическая вязкость (при 38 °С – порядка 35–40 мм²/с), несколько ниже, чем у нефтяных топлив, теплота сгорания (37–39 МДж/кг) и высокая температура помутнения (13–30 °С).



2.5. ПЕЧНЫЕ И ГАЗОТУРБИННЫЕ ТОПЛИВА

2.5.1. ТОПЛИВО ПЕЧНОЕ БЫТОВОЕ

Топливо печное бытовое (ТПБ) предназначено для мелких коммунальных печей и в домах индивидуального пользования, а также в печах животноводческих ферм.

Получают ТПБ компаундированием дистиллятов первичной перегонки нефти и компонентов, полученных во вторичных процессах. По свойствам они напоминают облегченное дизельное топливо (табл. 2.27 и 2.28).

Фракционный состав у них нормируется точками 10 % (об.) (не менее 160 °С) и точкой 96 % (об.) (не более 360 °С), причем для разных образцов (табл. 2.28) он может колебаться от 187–200 °С до 300–360 °С. Вязкость (при 20 °С не выше 8 мм^2/с) задается из условия обеспечения нормальной текучести и подачи топлива самотеком к горелке, а для разных образцов она может быть от 2,95 до 4,12 мм^2/с; температура вспышки (не менее 45 °С) – исходя из требований пожарной безопасности в быту (фактически 54–79 °С); температура застывания (не выше минус 15 °С) – для обеспечения нормальной работы печей в зимних условиях (без подогрева топлива); содержание серы – не более 0,5 % из малосернистых нефтей и не более 1,1 % из сернистых нефтей (по табл. 2.28 – от 0,2 до 0,8 %).

Таблица 2.27. Характеристики печного бытового топлива (ТУ 38.1016565–87)

Показатели	Норма
Фракционный состав: перегоняется при температуре °С, не ниже:	
10 %	160
90 %	360
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с, не более	8,0
Температура застывания, °С, не выше:	
в период с 1 сентября по 1 апреля	–15
в период с 1 апреля по 1 сентября	–5
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	45
Содержание серы, % (мас.), не более:	
в малосернистом топливе	0,5
в сернистом топливе	1,1
Кислотность, мгКОН/100 см^3 топлива, не более	5,0
Зольность, %, не более	0,02
Коксуемость 10%-го остатка, %, не более	0,35

Примечание. Сероводород, растворимые кислоты и щелочи, механические примеси – отсутствие; испытание на медной пластинке – выдерживает.

Таблица 2.28. Физико-химические свойства образцов печного бытового топлива

Показатели	Номер образца					
	1	2	3	4	5	6
	на основе дистиллятов термического крекинга			с вовлечением газойля каталитического крекинга		
Фракционный состав: перегоняется при температуре, °C: 10 % 90 %	 205 352	 186 318	 200 330	 200 350	 200 360	 196 360
Кинематическая вязкость при 20°C, мм²/с, не более	3,60	3,32	3,80	3,42	3,92	4,52
Температура, °C, не выше: застывания вспышки в закрытом тигле предельной фильтруемости	 −15 59 −6	 −19 56 	 −19 59 −7	 −16 55 −9	 −12 62 −7	 −13 58 −10
Содержание серы, % (мас.)	0,83	0,50	0,52	0,50	0,85	0,80
Кислотность, мгКОН/100 см³ топлива, не более	1.4	1,2	0,9	0,9	0,9	1,1
Коксуемость 10%-го остатка, %, не более	0,12	0,11	0,12	0,14	0,13	0,15
Плотность при 20 °C, кг/м³	825	822	834	830	882	836

Продолжение табл. 2.28

Показатели	Номер образца			
	7	8	9	10
	на основе прямогонных дизельных фракций			
Фракционный состав: перегоняется при температуре, °C: 10 % 90 %	 187 300	 225 300	 189 320	 212 360
Кинематическая вязкость при 20 °C, мм²/с	2.95	4,12	3,86	3,94
Температура °C: застывания вспышки в закрытом тигле предельной фильтруемости	 −22 52 −11	 −16 76 −10	 −18 54 −7	 −6 79 −8
Содержание серы, % (мас.)	0,42	0,32	0,40	0,20
Кислотность, мгКОН/100 см³ топлива, не более	0,8	0,7	0,7	0,23
Коксуемость 10%-го остатка, %, не более	0,03	0,09	0,09	0,08
Плотность при 20 °C, кг/м³	834	832	830	828

2.5.2. ГАЗОТУРБИННЫЕ ТОПЛИВА

Газотурбинные топлива предназначены для использования в стационарных газотурбинных установках (ГТУ), а также в судовых ГТУ. Они вырабатываются

Таблица 2.29 Характеристики топлива для газотурбинных установок (ГОСТ 10433–75)

Показатели	Марки топлива	
	А	Б
Условная вязкость при 50 °С, °ВУ, не более	1,6	3,0
Теплота сгорания низшая, кДж/кг, не менее	39800	39800
Зольность, % не более	0,01	0,01
Содержание (мас.), % не более:		
ванадия	0,00005	0,0004
суммы натрия и калия	0,0002	–
кальция	9,0004	–
серы	1,8	2,5
механических примесей	0,02	0,03
воды	0,1	0,5
Коксуемость, %, не более	0,2	0,5
Температура, °С:		
вспышки в закрытом тигле, не ниже	65	62
застывания, не выше	5	5
Иодное число, г I_2/100 г топлива, не более	–	45
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	–	935
Содержание свинца, % (мас.)	Отсутствие или < 0,0001 %	–

как однокомпонентные или многокомпонентные топлива, в которые вовлекаются дистилляты прямой перегонки нефти и продукты вторичных процессов. В зависимости от типа ГТУ состав топлива может быть различным – от керосина до мазута.

Топливо вырабатывается двух марок – А и Б (табл. 2.29).

Марка Б – топливо несколько тяжелее дизельного летнего "Л" (конец кипения – примерно 400 °С), с низким содержанием серы, малой коксуемостью и низким содержанием ванадия.

Марка А – нечто среднее между топливами ДТ и Ф-5, но с более жесткими нормами по содержанию ванадия и по коксуемости.

Жесткие ограничения по ванадию связаны с ванадиевой коррозией лопаток ротора турбин: при высокой температуре (выше 650 °С) пентаоксид ванадия (V_2O_5), находясь в полужидком состоянии, катализирует окисление металла лопаток турбины кислородом, и, растворяя продукты окисления, способствует дальнейшему окислению, тем самым вызывая дисбаланс турбины.

Интенсификации ванадиевой коррозии способствует наличие в газах оксидов серы, а также присутствие в топливе натрия и кальция, попадающих в него из воды.

Пентаоксид ванадия также способствует окислению SO_2 в SO_3 и образованию слабой серной кислоты в "холодной" хвостовой части ГТУ.

Для выдерживания нормы по температуре застывания в топливо вводят депрессатор в количестве 0,02–0,05 %.

2.6. СУДОВЫЕ ТЯЖЕЛЫЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА И КОТЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА

2.6.1. СУДОВЫЕ ТЯЖЕЛЫЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА

На больших судах (дизельэлектроходах) эксплуатируются мощные среднеоборотные и тихоходные дизели, для которых используются маловязкие, средневязкие и высоковязкие топлива.

Маловязкое топливо (табл. 2.30) выпускается одной марки. Для него нормируется цетановое число (не менее 40) и все показатели сопоставимы с показателями для летнего дизельного топлива, но оно несколько тяжелее. Например, вязкость – не более 11,4 мм^2/с, температура вспышки – не ниже 62 °С, содержание серы – не более 1,5 % (мас.).

Средневязкие топлива (табл. 2.31) вырабатываются двух марок – ДТ и ДМ. Они более тяжелые, чем маловязкие топлива, имеют бóльшую плотность (0,930 и 0,970), ограничиваются по точке кипения 250 °С (не более 15 %), имеют повышенную вязкость (не более 36 и 130 мм^2/с соответственно) и коксуемость (не более 3 и 9 % соответственно). Серы допускается в них 0,5–2,0 %, а ванадия – до 0,015 %, что почти в 40 раз превышает норму по ванадию в газотурбинном топливе.

Таблица 2.30. Характеристики маловязкого судового топлива (ТУ 38.101567–87)

Показатели	Норма
Вязкость:	
условная при 20 °С, °ВУ, не более	2,0
соответствующая ей кинематическая, мм^2 /с, не более	11,4
Цетановое число, не менее	40
Температура, °С:	
вспышки в закрытом тигле, не ниже	62
застывания, не выше	–10
Содержание, % (мас.), не более:	
серы	1,5
меркаптановой серы	0,025
механических примесей	0,02
Зольность, %, не более	0,01
Плотность при 20 °С, г/м^3, не более	890
Иодное число, гI_2 /100 г топлива, не более	20

Таблица 2.31. Характеристики моторного топлива для среднеоборотных и тихоходных дизелей (ГОСТ 1667–68)

Показатели	Марки топлива	
	ДТ	ДМ
Плотность при 20 °С, г/см^3, не более	0,930	0,970
Фракционный состав: до 250°С перегоняется, %, не более	15	15
Вязкость при 50 °С: кинематическая, мм^2/с, не более соответствующая ей условная, °ВУ, не более	 36 2,95	 130 17,4
Коксуемость, %, не более	3,0	9.0
Зольность, %, не более	0,04	0,06
Содержание серы, % (мас.), не более: в малосернистом топливе в сернистом топливе	 0,5 1,5	 2,0 2,0
Содержание, % (мас.), не более: механических примесей воды ванадия	 0,05 0,5 0,015	 0,1 0,5 0,01
Температура, °С: вспышки в закрытом тигле, не ниже застывания, не выше	 65 –5	 85 10
Примечание. Для обеих марок: сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи – отсутствие.		

Таблица 2.32. Характеристики судового высоковязкого топлива (ТУ 38.1011314–90)

Показатели	Марки топлива			
	СЛ	СВЛ	СВТ	СВС
Условная вязкость, °ВУ, не более, при температуре: 50 °С 80 °С	 4,0 –	 5,0 –	 – 8,0	 – 16,0
Зольность, %, не более, топлива I типа II типа	 0,02 –	 0,04 0,05	 0,04 0,12	 0,15 –
Содержание, % (мас.), не более: механических примесей воды ванадия	 0,05 0,2 0,001	 0,10 0,5 0,01	 0,30 1,0 0,02	 0,60 1,0 0,04
Содержание серы, % (мас.), не более, в топливе: I вида II вида III вида IV вида	 0,5 1,0 – –	 1,0 2,0 2,5 0,5	 2,0 3,5 1,0 –	 5,0 – – –
Коксуемость, %, не более	4,0	7,0	15,0	22,0
Температура вспышки, °С, не ниже: в закрытом тигле в открытом тигле	 65 –	 65 –	 – 90	 – 100

Показатели	Марки топлива			
	СЛ	СВЛ	СВТ	СВС
Температура застывания. °С, не выше	15	5	15	25
Плотность при 20 °С (не браковочная), кг/м^3, не выше	930	965	995	1015

Высоковязкие топлива (табл. 2.32) марок СЛ, СВЛ, СВТ и СВС – еще более тяжелые: $ВУ_{50}$ не более 4 и 5 для двух первых марок и $ВУ_{80}$ не более 8 и 16 – для двух вторых. По содержанию серы марка СЛ выпускается двух видов, марка СВЛ – четырех видов, марка СВТ – трех видов и марка СВС – одного вида, причем содержание серы для них нормируется от 0,5–1,0 % до 5,0 % (СВС). Очень высока для них и коксуемость: от не более 4 % до 22 % для СВС.

Тяжелые высоковязкие топлива выпускаются для тихоходных дизелей и котельных установок. Получают их на базе мазута и гудрона с добавлением маловязких фракций любого происхождения.

Поскольку эти топлива тяжелые, т.е. высоковязкие, на стадии топливоподготовки их подогревают до 80–90 °С с целью понизить вязкость, растворить твердую горючую фазу (кристаллы парафина, ассоциаты асфальтенов) и отделить негорючие механические примеси.

Несмотря на подогрев, распыление их форсунками – грубое (из-за высокой вязкости), но воспламенение происходит нормально, так как чем тяжелее топливо, тем ниже температура его самовоспламенения (поэтому для них не нормируется ЦЧ).

2.6.2. КОТЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА

Котельное топливо – это самое крупнотоннажное и массовое топливо, вырабатываемое для:

- котельных агрегатов электростанций;
- технологических печей (в металлургической, химической, нефтеперерабатывающей промышленности, в сельском хозяйстве);
- судовых котельных установок и тихоходных дизелей.

Оно вырабатывается как многокомпонентное топливо на основе остатков перегонки нефти, термокрекинга и висбрекинга.

Компонентами котельных топлив являются:

- мазут первичной перегонки (или гудрон выше 480 °С);
- крекинг-остаток термокрекинга и висбрекинга;
- тяжелые газойли каталитического крекинга, термокрекинга и коксования;
- отходы масляного производства (асфальты, экстракты, гачи);
- легкие газойли (250–360 °С) любого вторичного процесса.

Общая выработка котельных топлив составляет в настоящее время в России около 60 млн т/год.

Таблица 2.33. Характеристики топочных мазутов (ГОСТ 10585–75)

Показатели	Марки топлива			
	Ф-5	Ф-12	М-40	М-100
Вязкость при 50 °С, не более:				
условная, °ВУ	5,0	12,0	–	–
соответствующая ей кинематическая, мм²/с	36,2	89,0	–	–
Вязкость при 80 °С, не более:				
условная, °ВУ	–	–	8,0	16,0
соответствующая ей кинематическая, мм²/с	–	–	59,0	118,0
Динамическая вязкость Па·с, не более	2,7	–	–	–
Зольность, %, не более, для мазута:				
малозольного	–	–	0,04	0,05
зольного	0,05	0,10	0,12	0,14
Содержание, % (мас.), не более:				
механических примесей	0,10	0,12	0,5	1,0
воды	0,3	0,3	1,0	1,0
Содержание серы, % (мас.), не более:				
низкосернистого	–	–	0,5	0,5
малосернистого	–	0,6	1,0	1,0
сернистого	2,0	–	2,0	2,0
высокосернистого	–	–	3,5	3,5
Коксуемость, %, не более	6,0	–	–	–
Температура вспышки, °С, не ниже:				
в закрытом тигле	80	90	–	–
в открытом тигле	–	–	90	110
Температура застывания, °С, не выше	–5	–8	10;25*	25;42*
Теплота сгорания низшая в пересчете на сухое топливо (не браковочная), кДж/кг, не менее, для мазута:				
низкосернистого, малосернистого и сернистого	41454	41454	40740	40530
высокосернистого	–	–	39900	39000
Плотность при 20 °С, кг/м³, не более	955	960	–	–

*Для мазута из высокопарафинистых нефтей.

Примечание. Для всех марок топлива: водорастворимые кислоты, щелочи, сероводород – отсутствие.

Виды котельных топлив: топочные мазуты, печные и технологические экспортные топлива.

Топочные мазуты выпускаются по ГОСТ 1058–75 (табл. 2.33). Они бывают:

- легкие (флотские) марок Ф-5 и Ф-12 (для судовых дизелей и котельных установок);
- средние марки М-40 (топочное и печное топливо общего назначения);
- тяжелые марки М-100 (топочное и печное общего назначения).

Печные топлива выпускаются по ГОСТ 14298 марок МП, МП-1 и МПВА (для металлургических печей), различающихся по содержанию серы и коксуемости.

Экспортные технологические топлива (табл. 2.34) марок Э-2, Э-3, Э-4 и Э-5 маловязкие, с добавлением до 25 % дизельного топлива.

Таблица 2.34. Характеристики технологического экспортного топлива

Показатели	Марки топлива			
	Э-2	Э-3	Э-4	Э-5
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	920	930	965	965
Вязкость:				
условная при 80 °С, °ВУ, не более	2,0	3,0	4,0	5,0
соответствующая ей кинематическая при 50 °С, мм^2/с, не более	30	70	–	–
Зольность, %, не более	0,02	0,05	0,1	0,1
Содержание серы, % (мас.), не более, в топливе:				
I вида	0,5	0,5	–	–
II вида	1,0	1,0	–	–
III вида	–	–	2,0	2,0
IV вида	–	–	2,5	2,5
Содержание, % (мас.), не более				
механических примесей	0,05	0,05	0,2	0,2
воды			0,5	
ванадия	0,001	0,002	0,012	0,020
Температура, °С:				
застывания, не выше	15	15	15	15
вспышки в закрытом тигле, не ниже	65	65	75	75
Теплота сгорания низшая, кДж/кг, не менее	40402	40402	40402	40402

2.6.2.1. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ КОТЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Рассмотрим основные физико-химические свойства котельных топлив.

Вязкость – основной показатель, входящий в обозначение марок. Вязкостью определяются:

- распыление топлива (т.е. полнота его сгорания);
- условия слива и налива при транспортировке топлива;
- схема топливных систем у потребителя (обогрев, перекачка, гидравлические сопротивления при транспортировке топлива по трубопроводам, эффективность работы форсунок).

От вязкости в значительной мере зависят скорость осаждения механических примесей при хранении, а также способность топлива отстаиваться от воды.

В США для определения вязкости используют вискозиметр Сейболта универсальный (для маловязких мазутов) и Сейболта – Фурола (для высоковязких мазутов), а в Англии – вискозиметр Редвуда. Между определенными в различных единицах значениями вязкости существует зависимость, представленная в табл. 2.35. В ряде спецификаций указывают вязкость, найденную экспериментально и пересчитанную в кинематическую (мм^2/с).

На практике часто используют вязкостно-температурные кривые (рис. 2.14). С повышением температуры различие в вязкости топлив существенно уменьшается.

Таблица 2.35. Таблица перевода различных единиц измерения вязкости

Кинематическая, мм²/с	Условная, °ВУ	По Сейболту, с (130 °F)	по Редвуду (R), с (140 °F)	Кинематическая, мм²/с	Условная, °ВУ	По Сейболту, с (130 °F)	По Редвуду (R), с (140 °F)
2	1,119	32,66	30,95	95	12,51	439,7	387,8
4	1,307	39,17	35,95	100	13,17	462,9	408,2
6	1,479	45,59	41,05	105	13,83	486,1	428,6
8	1,651	52,10	46,35	110	14,48	509,2	449,0
10	1,831	58,91	52,00	115	15,14	523,3	469,4
11	1,924	62,42	55,00	120	15,80	555,4	489,8
12	2,020	66,03	58,10	125	16,45	578,7	510,3
13	2,118	69,73	61,30	130	17,11	601,8	530,7
14	2,218	73,54	64,55	135	17,77	624,8	551,1
15	2,32	77,35	67,95	140	18,43	648,1	571,5
16	2,43	81,25	71,40	145	19,08	671,2	591,9
17	2,53	85,26	74,85	150	19,74	694,4	612,3
18	2,64	89,37	78,45	155	20,40	717,5	632,7
19	2,75	93,48	82,10	160	21,06	740,6	653,2
20	2,87	97.69	85,75	165	21,71	763,8	673,6
22	3,10	106,2	93,25	170	22,37	786,9	693,9
24	3,34	114,8	100,9	175	23,03	810,2	714,4
26	3,58	123,5	108,6	180	23,69	833,3	734,8
28	3,82	132,4	116,5	185	24,35	856,4	755,2
30	4,07	141,2	124,4	190	25,00	879,5	775,6
32	4,32	150,0	132,3	200	26,3	925,8	816,4
34	4,57	159,0	140,2	210	27,6	972,0	857,2
36	4,82	168,0	148,2	220	28,9	1018,4	898,0
38	5,08	177,0	156,2	230	30,3	1064,7	938,9
40	5,33	186,0	164,3	240	31,6	1111,0	979,7
42,5	5,66	197,4	174,4	250	32,9	1157,3	1020,5
45	5,98	208,8	184,5	260	34,2	1203,5	1061,4
47,5	6,30	220,3	194,6	270	35,5	1249,8	1102,2
50	6,62	231,8	204,7	280	36,8	1296,1	1143,0
52,5	6,95	243,4	214,8	290	38,2	1342,4	1183,8
55	7,28	254,9	225,0	300	39,4	1388,7	1224,6
57,5	7,60	266,4	235,2	320	42,1	1481,3	1306,2
60	7,93	277,9	245,3	340	44,7	1573,8	1387,9
65	8,58	301,0	265,7	360	47,4	1666,4	1469,6
70	9,23	324,0	286,0	380	50,0	1759,0	1551,2
75	9,89	347,1	306,1	400	52,6	1852	1633
80	10,54	370,3	326,6	450	59,2	2083	1837
85	11,20	393,4	347,0	500	65,8	2315	2041
90	11,86	416,6	367,4	1000	131,6	4629	4082

Для мазутов, как и для всех темных нефтепродуктов, зависимость вязкости от температуры приближенно описывается уравнением Вальтера:

$$\lg\lg(\nu \cdot 10^{-6} + 0,8) = A - B\lg T,$$

где ν – кинематическая вязкость, мм²/с; A и B – коэффициенты; T – абсолютная температура, К.

Вязкость не является аддитивным свойством и при смешении различных котельных топлив ее следует определять экспериментально.

Нормы по вязкости (см. табл. 2.33) при 50 °С составляют от 5 до 12 °ВУ (36 и 89 мм^2/с), а при 80 °С для М-40 и М-100 – 8 и 16 °ВУ (59 и 118 мм^2/с). Экспортные топлива – более маловязки и для них допускается вязкость ВУ$_{80}$ не более 2–5 °ВУ.

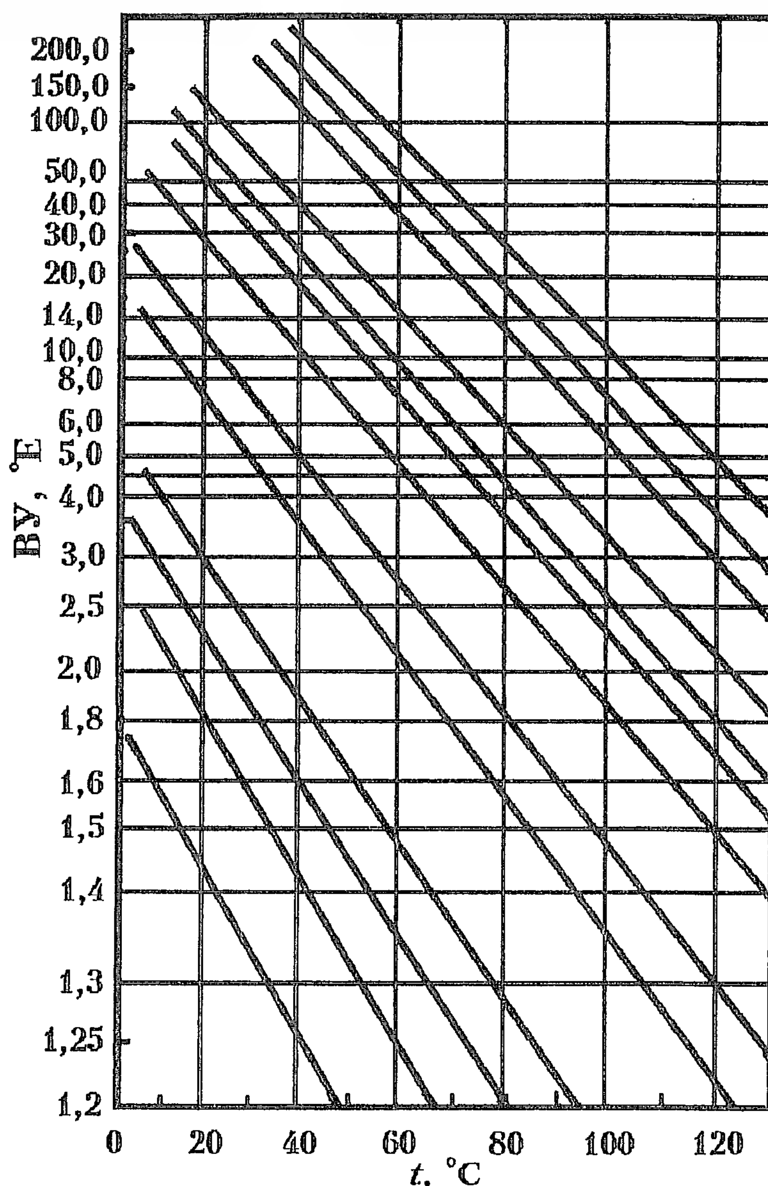


Рис. 2.14. Зависимость условной вязкости ВУ мазута от температуры

Котельные и тяжелые моторные топлива являются структурированными системами, поэтому при сливно-наливных операциях для их характеристики помимо ньютоновской вязкости необходимо учитывать реологические свойства (напряжение сдвига и динамическую вязкость, определяемую на вискозиметре "Реотест"). Для всех остаточных топлив характерна аномалия вязкости: после термической обработки или механического воздействия повторно определяемая вязкость при той же температуре оказывается ниже начальной.

Содержание серы – важнейший показатель топлива, определяющий работу топок и печей.

Содержание серы в остаточном топливе зависит от класса перерабатываемой нефти (сернистая или высокосернистая) и определяется соотношением:

$$S_{ост} = S_{неф}\left(\frac{\rho_{ост}}{\rho_{неф}} - 1\right)^{1,25},$$

где $S_{ост}$ и $S_{неф}$ – содержание серы в остатке и нефти; $\rho_{ост}$ и $\rho_{неф}$ – относительные плотности остатка и нефти.

Тяжелые топлива не содержат меркаптановой серы, поэтому продукты их сгорания менее коррозионно-активны, чем продукты сгорания светлых сернистых нефтепродуктов.

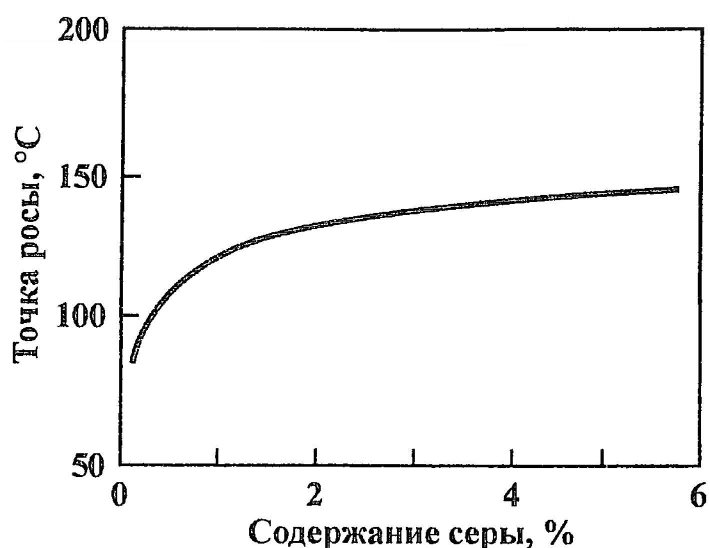


Рис. 2.15. Зависимость точки росы дымового газа от содержания серы в сжигаемом топливе

Вредное влияние серы проявляется в трех аспектах. Во-первых, это образующиеся при ее сгорании оксиды SO_3 и SO_2. Наличие в газах SO_3 повышает температуру начала конденсации влаги – точку росы. На рис. 2.15 показана зависимость этой температуры от содержания серы в топливе. Из рисунка видно, что она повышается на 50–60 °С при повышении содержания серы от 0 до 2 %. А поскольку температура "хвостовых" поверхностей котлов, печей и т.д. (воздухоподогревателей, экономайзеров) равна точке росы дымовых газов, на этих поверхностях конденсируется серная кислота, которая вызывает усиленную коррозию.

Во-вторых, в металлургических печах оксиды серы реагируют с расплавленным металлом, ухудшая его качество (особенно легированного металла).

В-третьих, оксиды серы, выброшенные в атмосферу, сильно загрязняют окружающую среду.

По этим трем причинам в ряде зарубежных стран приняты ограничения по содержанию серы в мазутах до уровня 0,5–1,0 %. Обессеривание мазутов очень сложно технологически, особенно если учесть, что количества их очень велики. Очистка же дымовых газов от оксидов серы – не менее сложный процесс и поэтому он не внедряется. Ниже приведены нормы по содержанию серы в котельных топливах, полученных из разных нефтей:

Из малосернистых нефтей	0,5–1,0
Из сернистых нефтей	2,0
Из высокосернистых нефтей	3,5

Если учесть, что котельных топлив сжигается в год около 60 млн т, то можно подсчитать, что выбросы SO_2 и SO_3 составляют около 2 млн т в год, а это грозит экологической катастрофой для человечества.

Температура застывания, как и вязкость, характеризует условия транспортировки, слива и налива, перекачивания топлива и топливоподготовки. Нормы по температуре застывания для разных марок топочных мазутов таковы (°С):

Ф-5	–5	М-40	+10	МП	+25
Ф-12	–8	С-100	+25	МП-1	+30

Эта температура зависит от качества перерабатываемой нефти и от способа получения топлива.

Большое влияние на температуру застывания оказывает температура нагрева, скорость охлаждения, наличие или отсутствие перемешивания.

Для снижения температуры застывания применяют депрессорные присадки (Севилен), действие которых основано на том, что они модифицируют структуру кристаллизирующегося парафина и тем самым препятствуют образованию прочной кристаллической решетки. Эффективность действия депрессорной присадки зависит прежде всего от содержания *н*-парафинов и их температуры плавления: чем их больше, тем менее эффективен депрессатор.

Наибольшее депрессорное действие оказывает присадка на асфальто-смолистые вещества, и чем их больше, тем больше депрессорное действие присадки.

Коксуемость котельных топлив – это в первую очередь показатель коксоотложений у устья форсунок, в результате чего искажается форма факела и ухудшается распыление и полнота горения топлива.

Нормируется только для легких топлив Ф-5 и Ф-12 (не более 6 %), а для тяжелых котельных топлив М-4,0 и М-100 не нормируется вообще.

Для печных топлив наоборот: чем больше, тем лучше. Это связано не с работой форсунок (это здесь не главное), а с технологией плавки металлов. Для плавки металла должен быть интенсивный лучистый теплообмен от пламени к металлу, а значит, интенсивная светимость пламени. Светимость же пламени тем больше, чем выше в топливе содержание высокомолекулярной ароматики и асфальтенов, т.е. чем больше коксуемость топлива. Поэтому нормы для печных топлив – не "не более", а "не менее":

МП-1 .... Не менее 5 %
МП и МПВА .... Не менее 8%

Теплота сгорания – одна из важнейших характеристик, от которой зависит расход топлива. Особенно важно это для судов, так как от теплоты сгорания топлива зависит дальность плавания. Теплота сгорания зависит от элементного состава топлива и определяется отношением Н:С и зольностью, а также содержанием серы (рис. 2.16).

Стандарты на топливо устанавливают следующие нормы на теплоту сгорания: не менее 41,5 МДж/кг (флотские), не менее 40,5 МДж/кг (тяжелые малосернистые) и не менее 39,9 МДж/кг (тяжелые сернистые).

Плотность в данном случае не является показателем группового состава топлива, а определяет возможность расслоения с водой, попадающей при пароподогреве топлива или при водном его транспорте.

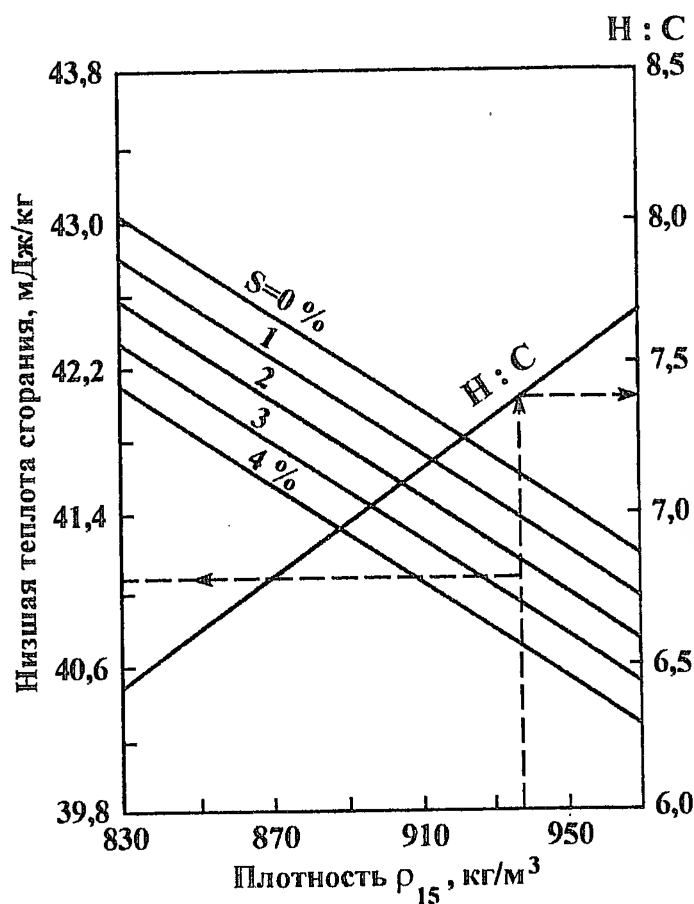


Рис. 2.16. Номограмма для определения низшей теплоты сгорания топлива в зависимости от его плотности и отношения Н:С

Поэтому норма по плотности для разных марок котельных топлив составляет (кг/м^3, не более):

Ф-5	955	М-40	965
Ф-12	960	М-100	1015

Вредные примеси. Зола – минеральный остаток после полного сжигания топлива. Ее содержание зависит от качества исходной нефти, технологии подготовки нефти (попадания деэмульгаторов), технологии получения компонентов котельного топлива (катализаторная пыль) и продуктов коррозии аппаратуры. Зола состоит из неорганических соединений, среди которых наиболее вредный компонент – это пентоксид ванадия (V_2O_5). вызывающий коррозию легированных труб котлов. Нормы по содержанию золы (%, не более):

Ф-5	0,05	М-40	0,12
Ф-12	0,10	М-100	0,14
		МП	0,30

Механические примеси – это взвешенные в топливе инородные частицы (пыль, ржавчина и др.), а также карбиды, способные осложнить топливоподачу и нормальную работу форсунок. Нормы по этому показателю (%, не более):

Ф-5	0,10	М-40	0,8
Ф-12	0,12	М-100	1,5

Вода для судовых моторных топлив полезна, так как является элементом ВТЭ, а для котельных и печных топлив она вредна, поскольку уменьшает теплоту сгорания, ухудшает стабильность горения и способствует образованию кислот. Нормы содержания воды (%, не более):

Ф-5	0,3	М-40	1,5
Ф-12	0,3	М-100	1,5

При водном транспорте тяжелых топлив норма содержания воды увеличивается до 2 % (Ф-5, Ф-12) и 5 % (М-40 и М-100).

2.6.2.2. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА КОТЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Дефицит ископаемого углеводородного сырья приводит к необходимости углубления переработки нефтяных остатков (и переработки битуминозных пород). Это означает, что мазут прямой перегонки и гудрон пойдут в основном на производство моторных топлив, и производство котельных топлив на их основе резко сократится.

С другой стороны, быстрый рост добычи природного газа и его использование в энергетических установках, а также развитие атомной энергетики в какой-то мере компенсируют необходимость сжигания котельных топлив.

Поэтому перспективы производства котельных топлив состоят в следующем:

- выработка котельных топлив в целом будет снижаться (за счет природного газа, АЭС и других альтернативных источников производства энергии);
- в общем балансе котельных топлив доля продуктов первичной перегонки (мазута, гудрона) резко упадет, так как они пойдут на производство моторных топлив глубокой переработкой остатков;
- в состав вырабатываемых в уменьшенных количествах котельных топлив преимущественно войдут остатки и газойли вторичных процессов – каталитического крекинга, гидрокрекинга, висбрекинга, термокрекинга и коксования;
- выработка печных топлив (МП) на основе отходов масляного производства и остатков каталитического крекинга сохранится на прежнем уровне.

2.7. МАСЛА

Из нефтей, пригодных для производства масел вакуумной перегонкой, выделяют обычно две (350–420 и 420–500 °С) или три (350–400, 400–450 и 450–500 °С) дистиллятные фракции и гудрон (выше 500 °С).

Из них путем многократных очисток в конечном итоге выделяют, соответственно, базовые дистиллятные масла и базовое остаточное масло. В итоге этих очисток в базовых маслах концентрируются нафтеноизопарафиновые углеводороды, а также низкомолекулярные ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями.

Приготовление товарных масел осуществляют компаундированием, т.е. смешением дистиллятных и остаточных базовых масел подбирают требуемый состав масла по вязкости и индексу вязкости, температуре вспышки и еще нескольким показателям. Удовлетворение же норм на эксплуатационные свойства масел достигается вводом присадок. Количество присадок и их ассортимент по функциональному назначению определяются маркой и областью применения масла. Общее количество вводимых в масло присадок составляет от 2–3 % до 15–17 %, т.е. почти на порядок выше, чем их содержание в топливах.

Номенклатура товарных масел многочисленна, и по назначению их можно классифицировать следующим образом:

Смазочные масла	Специальные масла
Моторные	Гидравлические
Индустриальные	Электроизоляционные
Трансмиссионные	Вакуумные
Турбинные	Технологические
Компрессорные	Защитные
Цилиндровые	Медицинские
Осевые	
Прокатные	
Приборные	

Рассмотрим показатели качества некоторых масел.

2.7.1. МОТОРНЫЕ МАСЛА

Начнем с подразделения моторных масел на классы по вязкости и на группы по назначению, которые представлены, соответственно, в табл. 2.36 и 2.37. Для облегчения пользования таблицами приведем примеры маркировки масел с пояснением значения составных частей маркировки.

Таблица 2.36. Классы моторных масел по вязкости (ГОСТ 1749.1–85)

Класс масла по вязкости	Кинематическая вязкость, мм²/с, при температуре	
	100 °С	–18 °С, не более
3_3	>3,8	1250
4_3	>4,1	2600
5_3	>5,6	600
6_3	>5,6	10400
6	5,6–7,0	–
8	7,0–9,3	–
10	9,3–11,5	–
12	11,5–12,5	–
14	12,5–14,5	–
16	14,5–16,3	–
20	16,3–21,9	–
24	21,9–26,1	–
$3_3/8$	7,0–9,3	1250
$4_3/6$	5,6–7,0	2600
$4_3/8$	7,0–9,3	2600
$4_3/10$	9,3–11,5	2600
$5_3/10$	9,3–11,5	6000
$5_3/12$	11,5–12,5	6000
$5_3/14$	12,5–14,5	6000
6з/10	9,3–11,5	10400
$6_3/14$	12,5–14,5	10400
$6_3/16$	14,5–16,3	10400

Таблица 2.37. Группы моторных масел по назначению и эксплуатационным свойствам (ГОСТ 17479.1–85)

Группа масла по эксплуатационным свойствам		Рекомендуемая область применения
А		Нефорсированные бензиновые двигатели и дизели
Б	$Б_1$	Малофорсированные бензиновые двигатели, работающие в условиях, которые способствуют образованию высокотемпературных отложений и коррозии подшипников
	$Б_2$	Малофорсированные дизели
В	$В_1$	Среднефорсированные бензиновые двигатели, работающие в условиях, которые способствуют окислению масла и образованию отложений всех видов
	$В_2$	Среднефорсированные дизели, предъявляющие повышенные требования к антикоррозийным, противоизносным свойствам масел и способности предотвращать образование высокотемпературных отложений
Г	$Г_1$	Высокофорсированные бензиновые двигатели, работающие в тяжелых эксплуатационных условиях, способствующих окислению масла, образованию отложений всех видов и коррозии
	$Г_2$	Высокофорсированные дизели без наддува или с умеренным наддувом, работающие в эксплуатационных условиях, способствующих образованию высокотемпературных отложений

Группа масла по эксплуатационным свойствам		Рекомендуемая область применения
Д	$Д_1$	Высокофорсированные бензиновые двигатели, работающие в эксплуатационных условиях более тяжелых, чем для масел группы $Г_1$
	$Д_2$	Высокофорсированные дизели с наддувом, работающие в тяжелых эксплуатационных условиях или в условиях, когда применяемое топливо требует использования масел с высокой нейтрализующей способностью, антикоррозионными и противоизносными свойствами, малой склонностью к образованию всех видов отложений
Е	$Е_1$	Высокофорсированные бензиновые двигатели и дизели, работающие в эксплуатационных условиях более тяжелых, чем для масел групп $Д_1$ и $Д_2$
	$Е_2$	Отличаются повышенной диспергирующей способностью, лучшими противоизносными свойствами

Так, марка М-6_3/10В означает, что это всесезонное моторное масло, универсальное для среднефорсированных бензиновых и дизельных ДВС. Марка М-4_3/8-$В_2Г_1$ – это моторное масло всесезонное, универсальное для среднефорсированных дизелей ($Г_1$) и высокофорсированных бензиновых двигателей ($В_2$).

Масло М-$14Г_2$(цс) предназначено для высокофорсированных дизелей без наддува или с умеренным наддувом, судовое, циркуляционное (цс). И, наконец, масло М-МД (цл20) означает, что оно предназначено для высокофорсированных дизелей с наддувом, работающих в тяжелых эксплуатационных условиях, применимо в циркуляционных и лубрикаторных смазочных системах, имеет щелочность 20 мг КОН/г.

В табл. 2.38 приведены характеристики масел групп $Г_1$, В и $В_1$ для бензиновых ДВС с индексом вязкости не менее 93–125, температурой застывания от минус 25 до минус 42. А в табл. 2.39 и 2.40 даны характеристики дизельных масел групп $В_2$ и $Г_2$ соответственно.

При рассмотрении свойств этих масел видно их заметное отличие от масел для бензиновых ДВС.

Таблица 2.38. Характеристики масел групп $Г_1$, В и $В_1$

Показатели	М-6_3/12Г1	М-5_3/10Г1	М-4_3/6В1	М-8В	М-6_3/10В
Вязкость кинематическая, мм²/с, при температуре:					
100 °С	>12	10–12	5,5–6,5	7,5–8,5	9,5–10,5
0 °С	–	–	–	<1200	–
–18 °С	<10400	Не нормируется	1100–2600	Не нормируется	<9000
–30 °С	–	–	<11000	–	–
Индекс вязкости, не менее	115	120	125	93	120
Содержание, % (мас.), не более					
механических примесей	0,015	0,015	0,02	0,015	0,02
воды	–	–	Следы	–	–

Продолжение табл. 2.38

Показатели	М-6_3/12Г1	М-5_3/10Г1	М-4_3/6В1	М-8В	М-6_3/10В
Температура, °С: вспышки в открытом тигле, не ниже застывания, не ниже	 210 –30	 200 –38	 165 –42	 207 –25	 190 –30
Коррозионность на пластинках из свинца, г/м², не более	Отсутствие	Не нормируется	5,0	10,0	4,0
Моющие свойства по ПЗВ, баллы, не более	0,5	–	1,0	–	0,5
Щелочность, мгКОН/г, не менее	7,5	5,0	5,5	4,2	5,5
Зольность сульфатная, %, не более	1,3	0,9	1,3	0,95	1,3
Цвет, ед. ЦНТ, не более: без разбавления с разбавлением 15:85	 7,5 –	 5,0 –	 – 3,0	 – 3,5	 – 3,0
Плотность при 20 °С, кг/м³, не более	900	900	880	905	890
Содержание активных элементов, % (мас.), не менее: кальция цинка фосфора	 0,23 0,10 –	 0,20 0,12 –	 – – –	 0,16 0,09 0,09	 – – –

Таблица 2.39. Характеристики масел группы $В_2$

Показатели	М-$8В_2$	М-$10В_2$	М-$14В_2$	М-$16В_2$	М-$20В_2$
Кинематическая вязкость, мм²/с, при температуре: 100 °С 40 °С, не менее 0 °С, не более	 8±0,5 – 1200	 11±0,5 – –	 13–4,5 – –	 16±1 – –	 18–22 – –
Индекс вязкости, не менее	85	85	85	85	90
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	3,5	3,5	4,8	3,5	3,5
Зольность сульфатная, % (мас.), не более	1,3	1,3	1,2	0,6*	1,3
Содержание механических примесей, % (мас.), не более	0,015	0,015	0,02	0,025	0,015
Температура, С: вспышки в открытом тигле, не ниже застывания, не выше	 200 –25	 205 –15	 210 –12	 200 –15	 235 –15
Коррозионная активность на пластинках из свинца, г/м², не более	10,0	10,0	Отсутствие	5,0	Отсутствие
Моющие свойства по ПЗВ, баллы, не более	1,0	1,0	–	–	–

Продолжение табл. 2.39

Показатели	М-8B_2	М-10B_2	М-14B_2	М-16B_2	М-20B_2
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	905	905	910	–	910
Термоокислительная стабильность при 250 °С, мин, не менее	50	80	–	60	80
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования (ИПО), ч	30	30	50	–	–
Цвет, ед. ЦНТ, не более:					
с разбавлением 15:85	4,5	4,5	4,0	–	–
без разбавления	–	–	–	6,0	7,5
Содержание активных элементов, %, не менее:					7,5
кальция	0,08	0,08	0,15**	–	0,08
бария	0,18	0,18	0,13**	–	0,25
цинка	0,05	0,05	0,045	–	0,05
фосфора	0,05	0,05	0,04	–	–
Степень чистоты, мг/100 г масла, не более	500	500	600	–	200
Моющий потенциал, %, не менее	–	–	–	–	–

* Зольность оксидная по ГОСТ 1461–75.

** При производстве масла М-14B_2 с присадкой ВНИИНП-714 (0,23 %) содержание бария не нормируется и не определяется.

Примечание. Для всех масел: содержание воды – следы.

Таблица 2.40. Характеристики масел группы $Г_2$

Показатели	М-8B_2	М-10B_2	М-14B_2	М-16B_2	М-20B_2
Кинематическая вязкость, мм^2/с, при 100 °С мм^2/с	10,0–11,0	13,5–15,0	15,5–17,0	13,5–14,5	20
Индекс вязкости, не менее	92	92	92	90	85
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	9,0	9,0	9,0	7,0	9,0
Зольность сульфатная, % (мас.), не более	1,5	1,5	1,5	1,3	1,9
Содержание механических примесей, % (мас.), не более	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Температура, С:					
вспышки в открытом тигле, не ниже	210	215	210	220	235
застывания, не выше	–10	–10	–12	–15	–15
Степень чистоты, мг/100 г масла, не более	600	600	600	600	400
Цвет с разбавлением 15:85, ед. ЦНТ, не более	4,0	4,0	4,0	4,0	6,5
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	910	910	910	905	907

Продолжение табл. 2.40

Показатели	М-8В$_2$	М-10В$_2$	М-14В$_2$	М-16В$_2$	М-20В$_2$
Содержание активных элементов, %, не менее:					7,5
кальция	0,28	0,28	0,28	0,23	0,36
цинка	0,045	0,045	0,045	0,45	0,05
фосфора	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
Вымываемость присадок водой:					
снижение щелочного числа, %, не более	10	10	10	–	–
снижение зольности, %, не более	10	10	10	–	–
эмульгируемость с водой, см^3, не более	0,3	0,5	0,5	–	–
Примечание. Для всех масел: содержание воды – следы; коррозионность на пластинках из свинца – отсутствие; стабильность по индукционному периоду осадкообразования – 50 ч.					

Масла группы В$_2$ содержат композиции присадок, придающие им нужные эксплуатационные свойства, обеспечивающие надежное смазывание безнаддувных автотракторных дизелей старых моделей, а также судовых, тепловозных, стационарных и транспортных дизелей среднего уровня,

Три первых масла в табл. 2.40 – М-10, 14 и 16Г$_2$ (цс) – предназначены для смазывания тепловозных главных и вспомогательных тронковых дизелей судов морского транспортного, промыслового и речного флотов. Масла М-14Г$_2$ и М-20Г$_2$ из сернистых нефтей и композиций присадок с высокими моющими свойствами предназначены для смазывания судовых и стационарных дизелей типа ДН-23/2.

Еще один тип моторного масла для ДВС с непрерывной подачей топлива – это масло для ТКВРД (табл. 2.41). Вязкость этого масла при 50 °С невысока (не менее 8 мм^2/с), но зато нормируется она и при минус 40 °С, т.е. для условий полета. На эти же условия рассчитана и температура застывания (не выше минус 55 °С).

2.7.2. ТРАНСМИССИОННЫЕ МАСЛА

Они предназначены для коробок передач и силовых трансмиссий, передающих большие крутящие моменты в автомобилях, тракторах, экскаваторах, танках и других стационарных машинах и механизмах. Эти масла подразделяются на пять групп (табл. 2.42) в зависимости от областей применения и от условий эксплуатации. Кроме того, для масел установлено 34 класса по вязкости и поэтому их обозначают, например, следующим образом: ТМ-1-18 или ТМ-5-34 (табл. 2.43), что означает трансмиссионное масло 1-й группы, класса вязкости 18 или 5-й группы класса вязкости 34.

Вязкие масла класса 18 – одни из массовых в ассортименте трансмиссионных смазок. Область их применения – все грузовые и легковые автомобили, тракторы и дорожно-строительные машины, а также некоторые тяжелые редукторы промышленного оборудования. Показатели качества этих масел приведены в табл. 2.44.

Таблица 2.41. Характеристики минеральных масел для турбореактивных двигателе

Показатели	МС-8п	МС-8рк	МК-8п	МК-8
Кинематическая вязкость, мм^2/с, при температуре:				
50 °С, не менее	8,0	8,0	8,3	8,3
–40 °С, не более	4000	5000	6500	6500
Температура, °С:				
вспышки в закрытом тигле, не ниже	145	145	135	140
застывания, не выше	–55	–55	–55	–55
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,05	0,15	0,04	0,04
Термоокислительная стабильность, ч (температура, °С)	50(150)	50(150)	10(175)	10(120)
Показатели после окисления:				
кинематическая вязкость, мм^2/с, не более, при температуре:				
50 °С	10,0	11,0	–	–
–40 °С	5500	6750	–	–
кислотное число, мг КОН/г, не более	0,7	0,7	0,6	0,25
содержание осадка, нерастворимого в изооктане, % (мас.), не более	0,15	0,15	0,10	0,10
коррозия на пластинках (медь Ml и М2), г/м^2, не более	±0,2	±0,2	–	–
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	875	900	885	885

Таблица 2.42. Группы трансмиссионных масел по ГОСТ 17479.2–85

Группа масел по эксплуатационным свойствам	Состав масел	Рекомендуемая область применения
1	Минеральные масла без присадок	Цилиндрические, конические и червячные передачи, работающие при контактных напряжениях от 900 до 1600 МПа и температуре масла в объеме до 90 °С
2	Минеральные масла с противоизносными присадками	То же, при контактных напряжениях до 2100 МПа и температуре масла в объеме до 130 °С
3	Минеральные масла с противозадирными присадками умеренной эффективности	Цилиндрические, конические, спирально-конические и гипоидные передачи, работающие при контактных напряжениях до 2500 МПа и температуре масла в объеме до 150 °С
4	Минеральные масла с противозадирными присадками высокой эффективности	Цилиндрические, спирально-конические и гипоидные передачи, работающие при контактных напряжениях до 3000 МПа и температуре масла в объеме до 150 °С
5	Минеральные масла с противозадирными присадками высокой эффективности и многофункционального действия, а также универсальные масла	Гипоидные передачи, работающие с ударными нагрузками при контактных напряжениях выше 3000 МПа и температуре масла в объеме до 150 °С

Таблица 2.43. Соответствие обозначений трансмиссионных масел по ГОСТ 17479.2–85 обозначениям, принятым в нормативно-технической документации

Обозначение масла по ГОСТ 17479.2–85	Обозначение масла, принятое в нормативно-технической документации	Нормативно-техническая документация
ТМ-1-18	ТС-14,5	ТУ 38.101110–81
ТМ-1-18	АК-15	ТУ 38.001280–76
ТМ-2-9	ТСп-10ЭФО	ТУ 38.101701–77
ТМ-2-18	ТЭп-15	ГОСТ 23652–79
ТМ-2-34	ТС	ТУ 38.1011332–90
ТМ-3-9	ТСэп-8	ТУ 38.1011280–89
ТМ-3-9	ТСп-10	ТУ 38.401809–90
ТМ-3-18	ТСп-15К, ТАп-15В	ГОСТ 23652–79
ТМ-5-9	ТСз-9гип	ТУ 38.1011238–89
ТМ-5-18	ТСп-14гип, ТАД-17и	ГОСТ 23652–79
ТМ-5-34	ТСгип	ОСТ 38.01260–82
ТМ-5-12з(рк)	ТМ5-12рк	ТУ 38.101844–80

Таблица 2.44. Характеристики трансмиссионных масел класса вязкости 18

Показатели	ТЭп-15	ТСп-15К	Тап-15В	ТСп-14гип	ТАД-17и
Вязкость: кинематическая, мм²/с, при температуре: 50 °С 100 °С динамическая при –15 (20) °С, Па·с, не более	 – 15,0±1 200	 – 15,0±1 75	 – 15,0±1 180	 – >14,0 (75)	 110–120 >17,5 –
Индекс вязкости, не менее	–	90	–	85	100
Температура, °С: вспышки в открытом тигле, не ниже застывания, не выше	 185 –18	 185 –25	 185 –20	 215 –25	 200 –25
Содержание, % (мас.): механических примесей, не более фосфора, не менее серы	 0,03 0,6 >3,0	 0,01 – –	 0,03 – –	 0,01 – –	 Отсутствие 0,1 1,9–2,3
Испытание на коррозию в течение 3 ч пластинок из меди при 120 °С, баллы, не более	–	2 с	–	–	2 с
Зольность, %	>0,3	–	–	–	>0,3
Кислотное число, мг КОН/г, не более	–	–	–	–	2,0
Склонность к пенообразованию, см³, не более, при температуре: 24 °С 94 °С 24 °С после испытания при 94 °С	 – – –	 300 50 300	 – – –	 500 450 550	 100 50 100
Смазывающие свойства на ЧШМ: индекс задира, Н, не менее нагрузка сваривания, Н, не менее	 – –	 539 3479	 490 3283	 588 3920	 568 3687

Так, масло ТЭп-15, полученное на базе ароматизированных остатков и дистиллятных масел, применяют как всесезонное для тракторов и других сельхозмашин в районах с умеренным климатом и работают они в диапазоне рабочих температур от минус 20 до +100 °С.

Масло ТСп-15К предназначено для коробки передач и главной передачи (двухступенчатый редуктор с цилиндрическими и спирально-коническими зубчатыми парами) экскаваторной техники.

Масло ТАД-17и применяется для коробок передач и карданных передач автомашин "Жигули".

2.7.3. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ МАСЛА

Эта группа масел вырабатывается специально для заполнения цилиндров грузоподъемных механизмов (домкратов, подъемников на тракторах и экскаваторах). Масло используется в них как среда, передающая большие осевые нагрузки.

В качестве примеров приведены характеристики низкозастывающих маловязких (табл. 2.45) и средневязких (табл. 2.46) гидравлических масел. Они отличаются очень низкими значениями температур застывания и помутнения, а также кислотных чисел, так как вырабатываются на базе керосиновых или легких дизельных фракций, содержащих загущающую и антиокислительную присадки.

Таблица 2.45. Характеристики низкозастывающих маловязких гидравлических масел

Показатели	ЛЗ-МГ-2	МГЕ-4А	РМ	РМЦ	МГ-7-Б	МГ-10Б
Кинематическая вязкость, мм²/с, при температуре:						
50 °С	≥4,0	≥3,6	3,8–4,2	≥8,3	≥3,4	≥8,3
– 40 °С	—	–	≤350	≤915	≤350	≤915
–50 °С	≤210	≤300	–	–	–	–
Температура, °С:						
вспышки в закрытом (открытом) тигле, не ниже	(92)	(94)	125	125	120	120
застывания, не выше	–70	–70	–60	–60	–60	–60
помутнения, не выше	–	–	–50	–50	–50	–50
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,03	0,4–0,7	0,02	0,02	0,02	0,02
Плотность при 20 °С, кг/м³, не более	840	–	845	845	845	845
Стабильность к окислению – показатели после окисления:						
содержание осадка, %, не более	0,04	Отсутствие	0,05	0,05	0,05	0,05
кислотное число (изменение кислотного числа), мг КОН/г, не более	0,02	(0,015)	0,09	0,09	0,09	0,09

Примечание. Для всех масел: вода и механические примеси – отсутствие.

Таблица 2.46. Характеристики средневязких гидравлических масел

Показатели	АУ из нефтей			АУП	ГТ-50	ЭШ
	беспарафиновых	малосернистых	сернистых			
Кинематичекая вязкость, мм^2/с, при температуре:						
50 °C	–	–	–	–	11–15	≥20
40 °C	16–22	16–22	16–22	16–22	–	–
−40 °C, не более	30000	14000	13000	–	–	–
Индекс вязкости, не менее	–	–	–	–	–	135
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,07	0,07	0,05	0,45–1,0	3,5	0,1
Температура, °C:						
вспышки в открытом тигле, не ниже	163	165	165	145	165	160
застывания, не выше	–45	–45	–45	–45	–28	–50*
Содержание серы, % (мас.), не более	–	0,3	1,0	–	–	–
Цвет, ед. ЦНТ, не более	2,5	2,5	2,5	–	3,5	4,0
Плотность при 20 °C, кг/м^3	884–894	890	890	–	≥850	850–880

* Для умеренной, теплой, влажной и жаркой климатических зон допускается вырабатывать масло ЭШ с температурой застывания не выше –45 °C.

П р и м е ч а н и е. Для всех масел: вода и механические примеси – отсутствие.

Применяются для гидросистем авиационной и наземной техники, работающей в интервале температур от минус 60 до +55 °C (МГ-10Г).

Масла ЛЗ-МГ-2, РМ и РМЦ применяют в гидросистемах специального назначения, эксплуатируемых при низких температурах.

Средневязкие гидравлические масла получают:

- веретенное АУ – из малосернистых и сернистых нефтей с использованием глубокой фенольной очистки и глубокой депарафинизации с добавлением антиокислительной присадки;
- АУП – на базе АУ с добавлением антиокислительной и антикоррозионной присадок;
- ЭШ – для гидросистем высоконагруженных механизмов – средневязкий дистиллят глубокой селективной очистки и глубокой депарафинизации, в который введены полимерная загущающая и депрессорная присадки;
- ГТ-50 – для гидродинамических передач тепловозов (смазка турборедуктора гидропередачи дизель-поезда) – маловязкое минеральное масло глубокой селективной очистки, в которое введена композиция присадок.

2.7.4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАСЛА

Наиболее типичными представителями этой группы масел являются турбинные и трансформаторные масла.

Турбинные масла предназначены для смазки подшипников и редукторных передач паровых и водяных турбин в циркуляционных системах. Они имеют

вязкость при 40 и 50 °С порядка 28–70 мм²/с, индекс вязкости 70–95, низкое кислотное число – не более 0,5, 0,07 и 0,02 мг КОН/г и не очень низкую температуру застывания – не выше минус 10 и минус 15 °С.

Особое требование к этим маслам – водостойкость, поэтому нормируется число деэмульсации: от 180 до 300 с, не более.

Более широко распространены другие энергетические масла – **трансформаторные** (табл. 2.47). Их выпускают нескольких сортов, различающихся по используемому сырью и способу получения.

Все они маловязкие: вязкость при 50 °С – порядка 9 мм²/с, а при отрицательных температурах (минус 30 – минус 40 °С) – от 150 до 1500 мм²/с.

У них у всех очень низкое кислотное число (0,01–0,02 мг КОН/г) и температура застывания (не выше минус 45 – минус 65 °С).

Наконец, такая специфическая характеристика, как тангенс угла диэлектрических потерь, нормируется для этих масел значением не более 0,5 % при 90 °С, кроме масла ТКп, для которого это значение составляет 2,2 %.

Масло ТКп получают из нафтеновых малосернистых нефтей кислотно-щелочной очисткой с добавлением присадки ионол.

Таблица 2.47. Характеристики трансформаторных масел

Показатели	ТКп	Т-1500У	ГК	ВГ	АГК	МВТ
Кинематическая вязкость, мм²/с, при температуре:						
50 °С	9	–	9	9	5	–
–30 °С	1500	1300	1200	1200	–	–
–40 °С	–	–	–	–	800	150
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Температура, °С:						
вспышки в закрытом тигле, не ниже	135	135	135	135	125	95
застывания, не выше	–45	–45	–45	–45	–60	–65
Стабильность – показатели после окисления, не более:						
осадок, % (мас.)	0,01	Отсутствие	0,015	0,015	Отсутствие	
летучие низкомолекулярные кислоты, мг КОН/г	0,005	0,05	0,04	0,04	0,4	0,04
кислотное число, мг КОН/г	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Стабильность по методу МЭК – индукционный период, ч, не менее	–	–	150	120	150	150
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, %, не более	2,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Цвет, ед. ЦНТ, не более	1	1,5	1	1	1	–
Показатель преломления, не более	1,505	–	–	–	–	–
Плотность при 20 °С, кг/м³, не более	895	885	895	895	895	–

Масла Т-1500У, ГК, ВГ получают из сернистых, парафинистых нефтей селективной очисткой и гидрированием (Т-1500У), а также гидрокрекингом (ГК и ВГ). Они обладают хорошими диэлектрическими свойствами, высокой стойкостью к окислению и применяются в электрооборудовании высших классов напряжения.

Масло АГК, также получаемое с применением гидрокаталитических процессов, предназначено для применения в трансформаторах арктического исполнения.

2.7.5. ИНДУСТРИАЛЬНЫЕ МАСЛА

Это самая большая по объему выработки и по ассортименту группа масел, подразделяющаяся на четыре группы по уровню нагрузок (механических усилий) механизмов – Л, Г, Н и Т (табл. 2.48).

По уровню эксплуатационных свойств каждая группа подразделяется на пять подгрупп – A, B, C, D и E (табл. 2.49).

Таблица 2.48. Группы индустриальных масел по назначению

Группа	Соответствующие группы по ISO 6743/0–81	Область применения
Л	F	Легконагруженные узлы (шпиндели, подшипники и сопряженные с ними соединения)
Г	H	Гидравлические системы
Н	G	Направляющие скольжения
Т	C	Тяжелонагруженные узлы (зубчатые передачи)

Таблица 2.49. Подгруппы индустриальных масел для машин и механизмов промышленного оборудования по эксплуатационным свойствам

Подгруппа	Состав, условия эксплуатации и рекомендуемая область применения
A	Масла без присадок; по условиям работы оборудования не предъявляются особые требования к антиокислительным и антикоррозионным свойствам масел
B	Масла с антиокислительными и антикоррозионными присадками; по условиям работы оборудования предъявляются повышенные требования к антиокислительным и антикоррозионным свойствам масел
C	Масла подгруппы В с противоизносными присадками для оборудования, в котором имеются антифрикционные сплавы цветных металлов и условия работы которого предъявляют повышенные требования к антиокислительным, антикоррозионным и противоизносным свойствам масел
D	Масла подгруппы С с противозадирными присадками; по условиям работы оборудования предъявляются повышенные требования к антиокислительным, антикоррозионным, противоизносным и противозадирным свойствам масел
E	Масла подгруппы D с противоскачковыми присадками; по условиям работы оборудования предъявляются повышенные требования к антиокислительным, адгезионным, противоизносным, противозадирным и противоскачковым свойствам масел

Таблица 2.50. Классы вязкости индустриальных масел по ISO 3448–75

Класс вязкости	ν_{40}, мм^2/с	Класс вязкости	ν_{40}, мм^2/с
2	1,9–2,5	68	61–75
3	3,0–3,5	100	90–110
5	4,0–5,0	150	135–165
7	6,0–8,0	220	198–242
10	9,0–11,0	320	288–352
15	13,0–17,0	460	414–506
22	19,0–25,0	680	612–748
32	29,0–35,0	1000	900–1100
46	41,0–51,0	1500	1350–1650

И последний уровень деления – это классы п о в я з к о с т и от 2-го (вязкость 1,9–2,5 мм^2/с) до 1500-го класса (вязкость 1350–1650 мм^2/с), которые приведены в табл. 2.50.

В соответствии с этой классификацией индустриальные масла обозначаются, например, следующим образом: И-Г-В-15, что означает масло индустриальное, группы Г, подгруппы В, класса вязкости 15".

Несколько типов масел приведем в качестве примеров. В табл. 2.51 даны характеристики легких масел общего назначения без присадок. Они охватывают группы от Л до ГТ (т.е. для разных машин и механизмов с нагрузками от легкой

Таблица 2.51. Характеристики индустриальных масел общего назначения без присадок (ГОСТ 20799–88)

Показатели	Обозначение по ГОСТ 17479.4–87				
	И-Л-А-7	И-ЛГ-А-15	И-Г-А-32	И-Г-А-68	И-ГТ-А-100
Плотность при 20 °С, кг/м$_3$, не более	870	880	890	900	910
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2 /с	6–8	13–17	29–35	61–75	90–110
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,02	0,02	0,03	0,05	0,05
Температура, °С:					
вспышки в открытом тигле, не ниже	140	170	200	220	225
застывания, не выше	–18	–15	–15	–15	–15
Цвет, ед.ЦНТ, не более	1,0	1,5	2,0	3,0	4,5
Стабильность к окислению:					
приращение кислотного числа, мг КОН/г, не более	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4
приращение содержания смол, %, не более	1,5	1,5	2,0	3,0	3,0

П р и м е ч а н и я. 1. Во всех маслах: вода – следы; механические примеси, селективные растворители – отсутствие; зольность – не более 0,005 %; содержание серы в маслах из сернистых нефтей – 1,0–1,1 % (мас.), не более.

2. По согласованию изготовителя с потребителем и при заявке на масла с температурой застывания ниже предусмотренной требованиями стандарта допускается изготовлять индустриальные масла с депрессатором, а также масла с $t_{заст}$ ≤ минус 10 °С для масел, применяемых в период с 1 апреля до 1 сентября, за исключением масел, изготавливаемых на экспорт.

до тяжелой), но все относятся к подгруппе А. Классы вязкости – от 7-го до 100-го, но у всех температура застывания не выше минус 15 °С.

Первые два из этих масел (И-Л-А-7 и И-ЛГ-А-15) применяют для смазки шпинделей металлорежущих станков, имеющих частоту врщения до 5 тыс. об/мин, для подшипников маломощных электродвигателей с кольцевой системой смазки, для поршневой группы аммиачных компрессоров и многих других видов оборудования.

Три остальные марки масел без присадок, полученные как смесь дистиллятного и остаточного базового масел из сернистых и малосернистых нефтей, используют:

- для смазывания легко- и средненагруженных зубчатых передач, направляющих качения и скольжения станков, где не требуются специальные масла;
- в гидросистемах промышленного оборудования;
- для строительных, дорожных и других машин, работающих на открытом воздухе.

Другой пример – это универсальные масла И-ГН-Е и И-ГН-Е(ф), показатели качества которых приведены в табл. 2.52. Класс вязкости у них – 32 и 68. Их получают глубокой селективной очисткой из сернистых нефтей с добавкой пакета присадок – антиокислительной, противоизносной, антикоррозионной, противозадирной, противоскачковой, депрессорной и антипенной. Предназначены они для гидросистем и смазывания направляющих скольжения металлорежущих станков.

Масла И-ГН-Е(ф) помимо указанного выше пакета присадок содержат еще присадку детергентно-диспергирующую и отличаются улучшенной фильтруемостью.

Наконец, третий пример – это легированные масла для прокатных станов (табл. 2.53), относящиеся к группе Т и подгруппам В и D. Эти масла имеют по-

Таблица 2.52. Характеристики универсальных масел И-ГН-Е и И-ГН-Е(ф)

Показатели	И-ГН-Е-32	И-ГН-Е-68	И-ГН-Е-32(ф)	И-ГН-Е-68(ф)
Плотность при 20 °С, кг/м, не более	890	895	890	895
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм²/с	28–36	61–68	28–36	61–75
Индекс вязкости, не менее	–	–	90	90
Кислотное число, мг КОН/г, не более	1,5	1,5	2,5	2,5
Температура, °С:				
вспышки в открытом тигле, не ниже	185	210	175	200
застывания, не выше	–15	–15	–15	–15
Цвет, ед ЦНТ, не более	4,5	5,0	5,0	5,5
Коксуемость, %, не более	0,30	0,40	–	–
Стабильность к окислению: изменение кислотного числа, мг КОН/г, не более	–	–	1,0	1,0

Примечание. Для всех масел И-ГН-Е и И-ГН-Е(ф): внешний вид – однородная прозрачная жидкость; зольность – не более 0,25 %; содержание цинка – не менее 0,04 % (мас.); серы – не менее 0,6 % (мас.); механические примеси – отсутствие.

Таблица 2.53. Характеристики легированных масел для прокатных станов

Показатели	И 46ПВ	И 22ОПВ	И 46ОПВ	И-100Р(С)
	Обозначение по ГОСТ 17479.4–87			
	И-Т-В-46	И-Т-В-220	И-Т-В-460	И-Т-D-100 (пр)
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	890	900	920	900
Кинематическая вязкость, мм^2/с: при 40 °С	41,5–50,5	198–242	414–520	90–110
при 100 °С	6,5–7,5	17,5–20,0	26,0–31,0	–
Индекс вязкости, не менее	98	95	90	87
Температура, °С: вспышки в открытом тигле, не ниже	180	220	240	200
застывания, не выше	–10	–10	–10	–18
Кислотное число, мг КОН/г	0,1–0,3	0,2–0,4	0,2–0,4	≤0,3
Содержание механических примесей, % (мас.), не более	0,007	0,010	0,015	0,007
Коксуемость, %, не более	0,2	0,5	1,0	–
Деэмульгирующие свойства: время расслоения эмульсии, мин, не более	20	20	40	–
Объем слоев (масло – вода – эмульсия), см^3, не более	(40–37–3)	(40–37–3)	(40–37–3)	–
Стабильность к окислению: изменения вязкости, %, не более	5	10	10	–
изменения кислотного числа, мг КОН/г, не более	0,10	0,15	0,40	–

П р и м е ч а н и я. 1. Для всех марок масел И-Т-В: механические примеси при заказе для импортных станов – отсутствие; наличия абразивных веществ в маслах не допускается.

2. Стабильность к окислению гарантируется заводом-изготовителем и определяется два раза в год в ОАО "СвНИИНП".

вышенный класс вязкости (от 46-го до 460-го), повышенный индекс вязкости (от 87 до 98) и умеренную температуру застывания.

Поскольку в прокатном деле очень широко используется вода и водяные СОЖ, для этих масел нормируются деэмульгирующие свойства: время расслоения эмульсии (не более 20 и 40 мин) и соотношение объемов слоев масло – вода – эмульсия (40 – 37 – 3 см^3).

2.7.6. ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ

Это большая группа продуктов, представляющих собой композиции нефтепродуктов с загустителями и наполнителями, придающими им специфические свойства, необходимые каждому конкретному потребителю.

Основой большинства пластичных смазок являются: минеральное масло, хлор-, фтор- или кремнийорганические соединения, а также некоторые сложные эфиры.

Для придания им пластичных свойств к основе добавляют загустители и наполнители (графит, краситель).

В зависимости от используемого загустителя смазки, соответственно, называют кальциевыми, натриевыми, литиевыми, бариевыми, алюминиевыми и углеводородными.

Объемно-механические свойства смазок описываются реологической кривой зависимости скорости деформации от напряжения сдвига (рис. 2.17). На участке кривой $\tau_1 - \tau_2$ все разрушенные связи практически мгновенно восстанавливаются и скорость течения смазок пропорциональна напряжению сдвига. При напряжении сдвига τ_2 достигается предел прочности структурного каркаса и начинается его хрупкая деформация. При этом смазка должна бы перестать существовать как единое тело, но благодаря тиксотропным свойствам разрушенные связи восстанавливаются. В точке τ_3 восстанавливаются не все разрушенные связи, и наступает резкое возрастание скорости деформации.

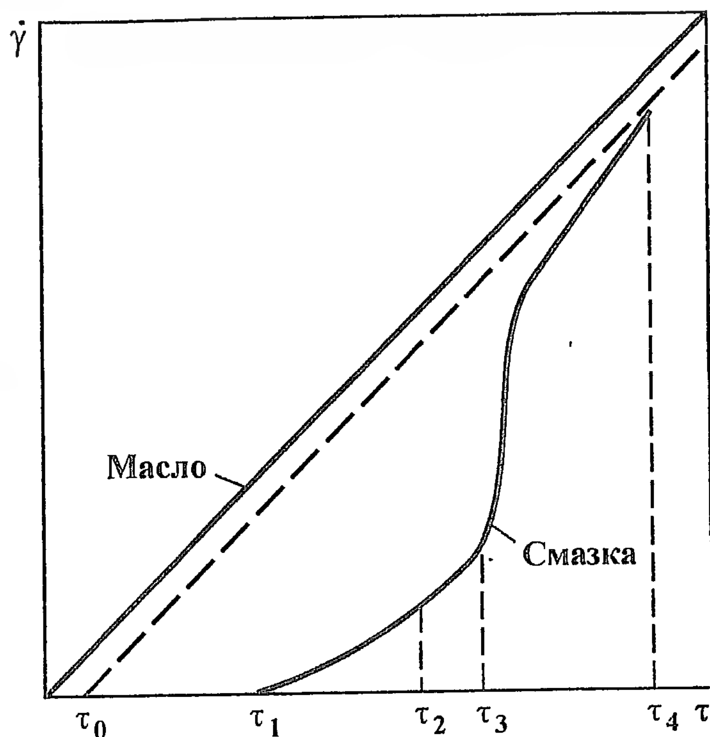


Рис. 2.17. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига для масел и пластичных смазок

При напряжениях сдвига, бóльших τ_4, скорость деформации возрастает настолько, что восстановления структуры практически не происходит и отдельные дисперсные частицы загустителя полностью ориентируются в направлении движения потока.

Основные реологические характеристики смазок – предел их прочности при сдвиге (или предельное напряжение сдвига τ) и эффективная вязкость.

Предел прочности смазок при сдвиге – это та минимальная нагрузка, при приложении которой происходит необратимая деформация (сдвиг) смазки. Благодаря правильному подбору этого показателя смазки не стекают с наклонных и вертикальных поверхностей и не вытекают из открытых узлов трения. Повышение температуры вызывает уменьшение предела прочности смазок.

Вязкость смазок, в отличие от масел, зависит не только от температуры, но и от скорости сдвига (деформации), с увеличением которой она уменьшается. При максимальных температурах применения вязкость смазки не должна превышать 2000 Па·с.

Важными показателями смазок как коллоидных гетерогенных систем являются показатели, характеризующие стабильность их структуры и свойств во времени. К числу таких показателей относятся: механическая стабильность, коллоидная стабильность, термическая стабильность, испаряемость, химическая стабильность, пенетрация и температура каплепадения.

Механическая стабильность определяется тем, что при работе в узлах трения предел прочности и вязкость смазок уменьшаются, а при прекращении механического воздействия, как правило, эти показатели возрастают.

Коллоидная стабильность смазок характеризует их способность в минимальной степени выделять масло при хранении и эксплуатации, т.е. сохранять свою коллоидную структуру. Чем выше вязкость дисперсной среды (масла) и мельче структура загустителя, тем выше коллоидная стабильность. Выделение масла из смазки не должно превышать 30 % (мас.). Смазки на маловязких маслах или с малым количеством загустителя обладают недостаточной коллоидной стабильностью, и чтобы из них не было большого выделения масла, их расфасовывают в сравнительно мелкую тару.

Термическая стабильность – это способность смазки сохранять свои свойства при кратковременном нагреве, т.е. не терять упругих свойств и не становиться подвижной. Наиболее низкую термическую стабильность имеют натриевые и натриево-кальциевые смазки. Термическую стабильность, или теплостойкость, определяют *температурой каплепадения* (ТКП). Считается нормой, чтобы температура каплепадения была на 20–25 °С выше рабочей температуры в узле трения. По этому показателю различают смазки:

- низкоплавкие (ТКП = 55÷60 °С) – на основе парафина и церезина, т.е. технические вазелины;
- среднеплавкие (ТКП = 65÷100 °С) – солидолы на основе кальциевого мыла;
- тугоплавкие (ТКП > 100 °С) – на основе литиевых и натриевых мыл.

Испаряемость – это стабильность состава смазки при хранении и эксплуатации. Поскольку некоторые смазки работают при высоких температурах, при глубоком вакууме и их заменяют редко, то при испарении дисперсионной среды они усыхают, на их поверхности образуются корки и трещины, что нарушает целостность смазочной пленки и снижает защитную способность смазки.

Химическая стабильность – это устойчивость смазок к окислению кислородом воздуха. Окисление смазок приводит к их разупрочнению, ухудшению коллоидной стабильности, смазывающей и защитной способности.

Консистентность (густота) смазки характеризует ее способность сопротивляться выдавливанию из узла трения, а также легкость подачи ее к трущимся поверхностям. Измеряют консистентность глубиной погружения в смазку стандартного конуса, или пенетрацией. Конус имеет стандартный вес и его погружение определяют за 5 с при 25 °С. Единицей пенетрации является 0,1 мм, поэтому при погружении конуса на 22 мм пенетрация равна 220.

По ГОСТ все пластичные смазки делятся на четыре группы – антифрикционные, защитные (консервационные), уплотнительные и канатные (табл. 2.54.).

Наиболее обширной по числу марок (около 70) является группа антифрикционных сказок, применяемых для смазывания грубых и высоконагруженных узлов трения транспортных средств (подвесок ходовых частей, рессор), горнодобывающего оборудования, различных узлов индустриальных механизмов (конвейеров, сельскохозяйственных машин), подшипников электродвигателей и т.д. (Солидол, Литол-24, Фиол-1 и др.).

Таблица 2.54. Классификация пластичных смазок по ГОСТ 23258–78

Подгруппа	Области применения
Антифрикционные (снижение износа и трения сопряженных деталей)	
Общего назначения для обычных температур	Узлы трения, работающие при температуре до 70 °С
Общего назначения для повышенных температур	Узлы трения, работающие при температуре до 110 °С
Многоцелевые	Узлы трения, работающие при температуре от –30 до 130 °С в условиях повышенной влажности среды; в достаточно мощных механизмах обеспечивают работоспособность узлов при температуре –40 °С
Термостойкие	Узлы трения, работающие при температуре свыше 150 °С
Низкотемпературные	Узлы трения, работающие при температуре ниже –40 °С
Противозадирные и противоизносные	Подшипники качения при контактных напряжениях 250 кПа и подшипники скольжения при удельных нагрузках более 15 кПа; содержат противозадирные и противоизносные присадки или твердые добавки
Химически стойкие	Узлы трения, имеющие контакт с агрессивными средами
Приборные	Узлы трения приборов и точных механизмов
Редукторные (трансмиссионные)	Зубчатые и винтовые передачи всех видов
Приработочные пасты	На сопряженных поверхностях – с целью облегчения сборки, предотвращения задиров и ускорения приработки
Узкоспециализированные	Узлы трения, для которых смазки должны удовлетворять дополнительным требованиям, не предусмотренным в перечисленных выше подгруппах (прокачиваемость, эмульгируемость, искрогашение и т.д.)
Брикетные	Узлы и поверхности скольжения с устройствами для использования смазок в виде брикетов
Консервационные (предотвращение коррозии металлических изделий и механизмов при хранении, транспортировании и эксплуатации)	
Консервационные	Металлические изделия и механизмы всех видов, за исключением стальных канатов и изделий, требующих использования консервационных масел для твердых покрытий
Уплотнительные (герметизация зазоров, облегчение сборки и разборки арматуры, сальниковых устройств, резьбовых, разъемных и подвижных соединений, в том числе вакуумных систем)	
Арматурные	Запорная арматура и сальниковые устройства
Резьбовые	Резьбовые соединения
Вакуумные	Подвижные и разъемные соединения и уплотнения вакуумных систем
Канатные (предотвращение износа и коррозии стальных канатов)	
Канатные	Стальные канаты и тросы, органические сердечники стальных канатов

Защитные, или консервационные, смазки служат для предохранения металлических поверхностей от коррозии, кожаных изделий – от высыхания и гниения. Эти смазки наносят на металлические поверхности в нагретом до 100–110 °С

состоянии, а при расконсервации смывают органическим растворителем или горячей водой.

Наиболее известными защитными составами являются марки Мовиль и Мольвин-МЛ, используемые для защиты от коррозии внутренних труднодоступных поверхностей кузовов автомобилей.

Уплотнительные смазки (14 марок) применяют в качестве уплотнительной среды в резьбовых соединениях, трубопроводной и запорной арматуре, в узлах соединений вакуумных систем и т.п.

Канатные смазки – это влагостойкие и низкозастывающие (до –50 °С) композиции, используемые для пропитки сердечников стальных силовых канатов, а также при их изготовлении и эксплуатации в горнодобывающем и подъемно-транспорном оборудовании.

2.8. НЕФТЕПРОДУКТЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

К таким нефтепродуктам относятся те, которые применяются в различных областях хозяйства, но не в качестве топлив к масел. Основные группы этих продуктов:

- жидкие парафины – сырье для нефтехимической промышленности;
- нефтяные битумы – вязкие остаточные продукты, применяются в качестве вяжущих веществ;
- технический углерод – нефтяная сажа, используется как наполнитель;
- нефтяной кокс – концентрат углерода для цветной металлургии;
- нефтяные растворители – легкие и средние фракции нефти;
- осветительный керосин и приборный лигроин;
- парафины и церезины – твердые кристаллические продукты;
- смазочно-охлаждающие жидкости;
- пластификаторы и мягчители.

Спектр областей применения всех этих продуктов настолько широк, что без них немыслимы современные производство, медицина, ткацкое дело, пищевое производство, книгопечатание и т.д.

Для получения таких продуктов, как битумы, кокс, растворители, мягчители, используются часто только нефти определенных качеств. Эти продукты подвергаются глубокой очистке в случае контакта с человеком (парафины, некоторые растворители).

2.8.1. ЖИДКИЕ ПАРАФИНЫ

Они получаются путем депарафинизации дизельного топлива, при которой решаются две важные задачи – существенное снижение температуры застывания топлива и получение жидкого парафина, являющегося дефицитным и очень ценным сырьем для нефтехимического синтеза.

Существует пять типов процессов депарафинизации, отличающихся принципами, требованиями к сырью, отбором и качеством продуктов: вымораживание, карбамидные, адсорбционные, каталитические и микробиологические.

Вымораживание – один из старейших процессов, основанный на том, что смесь дизельного топлива и избирательного растворителя (метилэтилкетон, бензол, толуол) охлаждают до минус 15 – минус 20 °С и выпавшие кристаллы *н*-алканов C_8–C_{20} фильтруют на тканевом фильтре. Сырье – фракция 200–360 °С вы-

сокопарафинистой нефти. Отбор парафина низкий (30–35 % от потенциала). Чистота жидкого парафина по *н*-алканам составляет 95–97 %. Процесс распространения не получил.

Карбамидная депарафинизация основана на способности карбамида (NH_2–CO–NH_2) образовывать комплексное соединение (аддукт) с молекулами *н*-алканов от гексана и выше при 20 °С.

Существует три варианта этого процесса:

- с концентрированным водным раствором карбамида (процесс Жекса – Эделиану);
- с водным раствором карбамида и изопропилового спирта (процесс 64-1, г. Баку);
- с кристаллическим карбамидом (процесс Г-64, г. Грозный).

Наиболее распространен второй из этих процессов, но наиболее совершенным является процесс Жекса – Эделиану.

Отбор жидкого парафина составляет 50–60 % от потенциала. Чистота его по *н*-алканам – 96–97 % и он содержит от 0,5 до 2 % ароматики.

Адсорбционная депарафинизация – наиболее распространенный процесс. Большинство установок – со стационарным слоем цеолита и с адсорбцией в паровой фазе.

У нас в стране получили распространение установки "Парекс" (созданы в бывшей ГДР). Процесс циклический (псевдонепрерывный), т.е. адсорберы работают попеременно то на адсорбцию, то на десорбцию.

Отбор жидкого парафина составляет 90–95 % от потенциала. Чистота его по *н*-алканам – 98–99 %. Ароматики он содержит 0,3–0,5 % (после олеумной очистки – 0,01 %).

Парафин C_{10}–C_{18} используется для получения жирных высших спиртов, высокоэффективных моющих средств и для микробиологического синтеза.

Каталитическая депарафинизация – процесс фирмы "Мобил ойл" на цеолите ZSM-5 и Pt–H-мордените. Принцип его основан на селективном гидрокрекинге и гидроизмеризации *н*-алканов, т.е. заключается не в извлечении жидкого парафина, а в его превращении в более низкозастывающие продукты. Процесс осуществляется при температуре 290–400 °С, давлении 2–10 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5–5,0 $ч^{-1}$ и кратности ВСГ 400–900 $нм^3/м^3$ сырья. Депрессия дизельного топлива 20–30 °С.

Микробиологическая депарафинизация – это также процесс без извлечения жидкого парафина. Сущность его заключается в культивации микроорганизмов в среде дизельного топлива с водой с последующим отделением дрожжей и очисткой от них топлива.

Физико-химические свойства жидких парафинов нормируются по техническим условиям конкретно для того производства, для которого они вырабатываются (табл. 2.55). Рассмотрим значение физико-химических свойств, приведенных в этой таблице.

С о д е р ж а н и е *н* - а л к а н о в определяется требованиями технологии потребителя, поэтому наиболее чистый жидкий парафин требуется для БВК, а наименее чистый – для ПАВ. При производстве БВК от концентрации *н*-алканов

Таблица 2.55. Свойства некоторых жидких парафинов

Показатели	Для БВК (установка "Парекс")	Для БВК	Для ПАВ	Для сульфоната (процесс Г-70)
		карбамидная депарафинизация		
Содержание *н*-алканов, %, не менее	99	97	90	98
Фракционный состав:				
начало кипения, °С, не ниже	200	220–270	275	200
конец кипения, °С, не выше	320	345	360 [95 % (об.)]	295–320
Содержание, % (мас.):				
АрУ, не более	0,01	0,5	1,5	0,1
серы, не более	0,02	0,05	0,05	0,2
Температура вспышки, °С, не ниже	–	–	125	65

П р и м е ч а н и е: БВК – белково-витаминный концентрат; ПАВ – поверхностно-активное вещество.

зависит выход и качество белка. Содержание *н*-алканов определяют хроматографически.

Ф р а к ц и о н н ы й   с о с т а в определяет спектр *н*-алканов (по числу атомов углерода), который также является требованием технологии потребителя.

С о д е р ж а н и е   А р У – наиболее вредная примесь в жидком парафине, особенно для БВК (0,01 %), так как микроорганизмы не усваивают АрУ, и они переходят в дрожжи и в конечный БВК, а при употреблении БВК в пищу скоту они оказывают на него канцерогенное действие (а через мясо скота – и на человека).

Т е м п е р а т у р а   в с п ы ш к и нормируется для тех производств, где есть пожароопасность.

2.8.2. НЕФТЯНЫЕ БИТУМЫ

Это жидкие, полутвердые и твердые нефтепродукты, представляющие собой коллоидную смесь мальтенов, смол и асфальтенов, предназначенные для покрытия дорог, гидротехнических сооружений, покрытия кровли, электроизоляции и других нужд. Сырьем для них являются гудроны, крекинг-остатки и асфальтены.

Пригодность нефти для получения битума определяется соотношением БашНИИ:

$$А + С - 2П > 0,$$

где А, С, П – содержание в процентах асфальтенов, смол и твердых парафинов соответственно.

Более полно возможности получения битумов можно видеть из табл. 2.56.

По этой классификации битумы можно получить из любой нефти, но разных марок (по применению) и разной технологией.

Таблица 2.56. Пригодность различных нефтей для получения из них битумов

Группа нефти	А+С	П	Марки получаемых битумов, технология получения
1	25–36	3–5	Битумы БН, БНД, остаточные, вязкие (т.е. все)
2	10–20	3–6	БН из остатка выше 480 °С. Окисленные – все
3	7–10	0,2–2,5	Остаточные – из фр. выше 520–550 °С. Окисленные – БНД и БНК
4	7–10	5–7	Остаточные не получаются. Окисленные – только из фр. выше 500 °С
5	5–10	7–12	Дорожные не получаются. Окислением в жестких условиях – только строительные

Элементный состав битумов (в %):

С – 80–85 S – 0,5–7,0 N – 0,2–0,5 Н – 8–11 О – 0,2–4,0 Me – 0,01–0,15.

Групповой состав битумов определяет следующие их качества:

- асфальтены – твердость и высокую температуру размягчения;
- смолы – эластичность и пенетрацию;
- мальтены являются средой, в которой растворены смолы и набухают асфальтены.

Физико-химические свойства нефтяных битумов характеризуются следующими основными показателями.

Пенетрация – глубина погружения в слой битума стандартной иглы при температуре 25 °С за 5 с под усилием 1000 Н. Это показатель эластичности битума и степени его хрупкости. Обычно для разных марок он равен 10–200 мм.

Растяжимость (дуктильность) – расстояние, на которое вытягивается нить битума до разрыва при 25 °С. Величина растяжимости для битумов марки БНД равна около 50 см.

Температура размягчения – показатель тугоплавкости битума. Определяется методом "кольца и шара" (КиШ) и является показателем твердости. Для разных марок битумов составляет от 25 до 150 °С.

Температура хрупкости – температура, при которой пленка битума, нанесенная на стальную пластинку, дает трещины при изгибе пластинки под определенным углом. Обычно равна минус 2 – минус 30 °С.

Вязкость – показатель консистенции. Должна быть как можно выше.

Адгезия – степень покрытия битумом частиц щебня после их обработки водяным паром.

Классификация битумов. Нефтяные битумы подразделяются: по способу получения – остаточные, окисленные и компаундированные; по области применения – дорожные, строительные и специальные; по вязкости – жидкие, вязкие, высокоплавкие – рубраксы.

Остаточные битумы получаются концентрированием остатков нефти под вакуумом (производятся из нефтей групп 1–3). Гудроны некоторых нефтей, у которых А + С больше 30 (например, нефть месторождения Каражанбас), проходят как битумы (даже фракции с началом кипения 250 °С и выше). Для

остальных нефтей перегонка под вакуумом ведется до остатков с началом кипения 480–500 °С и выше.

По такой технологии получают битумы марок: МГ – медленно густеющие (от МГ-25/40 до МГ-130/200); пять марок БН и БНД – вязкие (от БНД-40/60 до БНД-200/300 и БН-50/50).

Окисленные битумы получают окислением горячего гудрона кислородом воздуха при температуре после печи 200–250 °С, а в окислительной колонне за счет выделяющегося при окислении тепла – 260–290 °С.

Расход воздуха – 50–400 м^3/т битума. Давление в колонне – около 0,3–0,5 МПа. Чем выше температура и давление, тем интенсивнее окисление, но при больших скоростях образуются карбены и карбоиды.

Для дорожных битумов: выход битума – 97–98 %, соляра – 0,5 %, остальное – газы; для строительных – выход битума меньше – 94–97 %.

По этой технологии получают любые марки битумов, кроме жидких.

Компаундированные битумы. Компаундирование – это завершающая стадия при получении почти всех марок битумов, позволяющая подобрать оптимальное сочетание компонентов. Компаундируют, как правило, остаточные компоненты с окисленными и частично с асфальтенами, полученными при деасфальтизации гудронов.

В табл. 2.57 приведены характеристики вязких дорожных битумов по ГОСТ 22245–90 типа БНД с пенетрацией при 25 °С от 201–300 до 60–90 и, соответственно, при 0° – от 45 до 10. Температуры размягчения и хрупкости изменяются в пределах 35–51°С и минус 6 – минус 20 °С соответственно. Дуктильность при 25 °С – 45–80 см, а при 0 °С – 5–7 см.

Таблица 2.57. Характеристики вязких дорожных битумов (ГОСТ 22245–90)

Показатели	БНД 200/300	БНД 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60	БН 200/300	БН 130/200	БН 90/130	БН 60/90
Пенетрация, 0,1 мм, при температуре: 25 °С	201–300	131–200	91–130	61–90	40–60	201–300	131–200	91–130	60–90
0 °С, не менее	45	35	28	20	13	24	18	15	10
Температура, °С: размягчения, не ниже	35	40	43	47	51	33	38	41	45
хрупкости, не выше	–20	–18	–17	–15	–12	–14	–12	–10	–6
вспышки, не ниже	220	220	230	230	230	220	230	240	240
Дуктильность, см, не менее, при температуре: 25 °С	–	70	65	55	45	–	80	80	70
0 °С	20	6,0	4,0	3,5	–	–	–	–	–
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	7	6	5	5	5	8	7	6	6
Индекс пенетрации	От –1,0 до +1,0					От –1,5 до +1,0			

Таблица 2.58. Характеристики вязких дорожных битумов (ТУ 38.1011356–91)

Показатели	БДУ 130/200	БДУ 100/130	БДУ 70/100	БДУ 50/70
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	131–240	101–130	71–100	50–70
Температура, °С, не ниже:				
размягчения	40	43	47	51
вспышки	220	230	230	230
Дуктильность при 25 °С, см, не менее	100	100	100	100
После прогрева:				
изменение массы, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3
пенетрация при 25 °С, % от исходной, не менее	50	65	65	60
дуктильность при 25 °С, см, не менее	100	100	100	65
температура хрупкости, °С, не выше	–20	–17	–15	–12

Таблица 2.59. Характеристики строительных битумов (ГОСТ 6617–76)

Показатели	БН 50/50	БН 70/30	БН 90/10
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	41–60	21–40	5–20
Температура, °С:			
размягчения	50–60	70–80	90–105
вспышки, не ниже	230	240	240
Дуктильность при 25 °С, см, не менее	4,0	3,0	1,0

Такие же битумы вырабатываются по ТУ (табл. 2.58). Отличие их состоит в значительно большей дуктильности (не менее 100 см), т.е. большей эластичности, и в том, что в ТУ введены значения тех же показателей после прогрева.

Битумы строительных марок БН (табл. 2.59), применяемые для гидроизоляции фундаментов зданий, отличаются малой пенетрацией и дуктильностью и высокой температурой размягчения (от 37 до 105 °С), т.е. они тугоплавкие и твердые. Примерно такие же показатели качества установлены и для кровельных битумов марок БНК (табл. 2.60), но для них нормируется еще и температура хрупкости. Их используют как пропиточные (для получения толя и рубероида) и для покрытия крыш.

Таблица 2.60. Характеристики кровельных битумов (ГОСТ 9548–74)

Показатели	БНК 40/180	БНК 45/190	БНК 90/30
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	160–210	160–220	25–35
Температура, °С:			
размягчения	37–44	40–50	80–95
хрупкости, не выше	–	–	–10
После прогрева:			
изменение массы, %, не более	0,8	0,8	0,5
пенетрация при 25 °С, % от исходной, не менее	60	60	70

Примечание. Для всех битумов: температура вспышки – не ниже 240 °С; для марки БНК 45/190 содержание парафина – не более 5 % (мас.).

Изоляционные битумы БНИ (табл. 2.61) применяются для изоляции трубопроводов с целью предотвращения их от коррозии. При малой пенетрации и малой дуктильности они должны быть достаточно тугоплавкими (особенно для аккумуляторных мастик). Кроме того, для мастик нормируется растворимость в толуоле или в хлороформе (не менее 99,5 %, т.е. почти полная растворимость).

И, наконец, существует две марки хрупких битумов (табл. 2.62), которые размягчаются при 100–110 °С и 125–135 °С, имеют мизерную пенетрацию и более жесткие нормы по растворимости. Они используются в лакокрасочной, шинной и электротехнической промышленности.

Таблица 2.61. Характеристики изоляционных битумов (ГОСТ 9812–74)

Показатели	БНИ-IV-3	БНИ-IV	БНИ-V
Пенетрация, 0,1 мм, при температуре:			
25 °С	30–50	25–40	20–40
0 °С, не менее	15	12	9
Температура, °С:			
размягчения	65–75	75–85	90–100
вспышки, не ниже	250	250	240
Дуктильность при 25 °С, см, не менее	4	3	2
Изменение массы после прогрева, %, не более	0,5	0,5	0,5
Массовая доля парафина, %, не более	4	–	–

Ниже приведена характеристика битума для заливочных аккумуляторных мастик по ГОСТ 8771–76:

Температура размягчения, °С	105–115
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	10–16
Дуктильность при 25 °С, см, не менее	1
Растворимость в толуоле или хлороформе, %, не менее	99,50
Изменение массы после прогрева, %, не более	0,50
Температура вспышки, °С, не ниже	260
Индекс пенетрации, не менее	4

Таблица 2.62. Характеристики хрупких битумов

Показатели	Б	Г
Температура размягчения, °С	100–110	125–135
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм, не более	2–10	0–5
Температура вспышки, °С, не ниже	240	260

Примечание. Для марок Б и Г: содержание веществ, нерастворимых в толуоле, – не более 0,15 % (мас.); зольность – не более 0,20 %; растворимость в льняном масле и смеси битумов с льняным маслом в уайт-спирите – полная.

2.8.3. ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

Это высокодисперсный продукт, полученный разложением углеводородов при высокой температуре (1200–2000 °С). Он находит широкое применение в следующих областях:

- производство шин и РТИ (повышение прочности каучука);
- полиграфическая и лакокрасочная промышленность (пигмент);
- производство взрывчатых веществ;
- изготовление грампластинок, карандашей, изоляционных пластмасс (карболиты);
- изготовление репрографических порошков.

Сырьем для получения технического углерода (ТУ) являются:

а) жидкие высокоароматизированные дистилляты (газойли каталитического крекинга, термокрекинга, экстракты), причем чем больше полициклических АрУ, тем выше качество технического углерода;

б) природный или попутный нефтяной газ.

Получение ТУ возможно тремя способами: печным, канальным и термическим.

Печной способ составляет около 90 % всего производства. В специальной реакторной печи при температуре до 2000 °С и продолжительности реакции 0,01–0,07 с происходит конверсия сырья, закалка его, охлаждение, улавливание образовавшейся сажи электрофильтром и последующая его грануляция. С повышением температуры выход ТУ падает, но растет его дисперсность.

Канальный способ рассчитан на получение ТУ из газового сырья. Газ сжигается диффузионным пламенем, и образующаяся сажа осаждается на холодных поверхностях.

Термический – наименее распространенный способ, состоящий в разложении жидкого сырья при высокой температуре без доступа воздуха. Выход ТУ составляет 40–70 %.

Состав и свойства ТУ зависят от группового состава сырья и технологии получения. Элементный состав ТУ (в %) дан ниже:

C	90–99	O	0,1–7,0
H	0,3–08	S	До 1,5

Повышенное содержание кислорода объясняется его хемосорбированностью на частичках сажи.

Частицы ТУ (сажи) представляют собой сферы, состоящие из мелких кристалликов. Размер этих частиц: 10–30 нм (канальный ТУ), 25–200 нм (печной) и 250–350 нм (термический). Содержание кристаллической фазы в ТУ – 50–70 %. Из частиц формируются агрегаты размером 1000–3000 нм.

Показатели качества ТУ:

- дисперсность, размеры и форма частиц;
- структурность частиц – оценивается по маслоемкости ТУ (0,2–1,2 см^3/г);
- удельная поверхность (70–100 м^2/г);
- РН водной суспензии и др. (8–9).

Всего выпускается более 20 марок ТУ; вот некоторые из них:

ДГ-100 – диффузионная, газовая; удельная поверхность 100 м^2/г; для РТИ;

ТМ-70 – турбулентное пламя; масляное сырье; 70 м^2/г;

ПМ-100 – печная; масляное сырье; 100 м^2/г; высокая структурность.

2.8.4. НЕФТЯНОЙ КОКС

Коксы нефтяные представляют собой пористую твердую массу. Состоят из тугоплавких высокомолекулярных и высокоароматизированных углеводородов с незначительным содержанием водорода.

По способу получения различают: кубовые коксы (полученные в кубах периодического действия), коксы замедленного и непрерывного коксования. Пространственное расположение углерода у них упорядочено во фрагментах графита и плоскостное расположение атомов углерода, причем расстояние между атомами углерода в плоскости в несколько раз меньше, чем между плоскостями. Степень упорядоченности зависит от сырья и технологии его подготовки. Так, тяжелые прямогонные нефтяные остатки дают малоупорядоченную структуру, а дистиллятные крекинг-остатки – высокоупорядоченную. Степень упорядоченности влияет на способность коксов к графитизации и свойства получаемого графита.

В табл. 2.63 приведены марки коксов, технология их получения и области применения, а в табл. 2.64 – их характеристики.

Видно, что в коксах остается достаточно много летучих (6–11,5 %). Серы может содержаться (в зависимости от сырья) минимально – 0,2 %, а максимально – 1,5 %. Нормируется допустимое содержание мелочи в крупнокусковом коксе (куски размером 25 мм и более) – не выше 4 %, а в более мелком коксе (куски 8–25 мм) – не выше 10 %. Это связано с технологией приготовления углеграфитных материалов, где мелочь является помехой.

Таблица 2.63. Технология изготовления и области применения нефтяных коксов

Марка кокса	Технология изготовления	Область применения
КНПС-СМ	Коксование в кубах смолы пиролиза	Производство углеродных конструкционных материалов специального назначения
КНПС-КМ	То же	Производство углеродных конструкционных материалов
КНГ	Коксование в кубах нефтяных остатков	Производство графитированной продукции
КЗГ	Замедленное коксование (кокс с кусками размером 8–250 мм)	То же
КЗА	То же	Производство алюминия
КНА	Коксование в кубах нефтяных остатков	То же
КЗО	Замедленное коксование (коксовая мелочь с кусками размером до 8 мм)	Производство абразивов и другой продукции

Таблица 2.64. Характеристики нефтяных коксов (ГОСТ 22898–78)

Показатели	КНПС-СМ	КНПС-КМ	КНГ	КЗГ	КЗА (высший сорт)	КЗА (первый сорт)	КНА	КЗО
Содержание, % (мас.), не более:								
общей влаги	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
летучих веществ	6,0	6,0	8,0	9,0	7,0	9,0	8,0	11,5
серы	0,2	0,4	1,0	1,0	1,2	1,5	1,0	1,5

Продолжение табл. 2.64

Показатели	КНПС-СМ	КНПС-КМ	КНГ	КЗГ	КЗА (высший сорт)	КЗА (первый сорт)	КНА	КЗО
Зольность, %, не более	0,15	0,3	0,5	0,6	0,4	0,6	0,5	0,8
Содержание мелочи, %, не более:								
куски размером менее 25 мм	4,0	4,0	–	–	–	–	–	–
куски размером менее 8 мм	–	[illegible]	10	10	8	10	10	–
Истираемость, %, не более	9,0	11,0	–	–	–	–	–	–
Плотность после прокаливания при 1300 °С в течение 5 ч, г/см^3	2,04–2,08	2,04–2,08	2,08–2,13	2,08–2,13	2,10–2,13	2,08–2,13	2,08–2,13	–

2.8.5. НЕФТЯНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Их применяют в различных отраслях промышленности для растворения и экстракции органических соединений.

Условно их подразделяют на три типа:

- промышленные, используемые в производстве РТИ, лаков, красок, для экстракции эфиров и масляно-жировых веществ;
- технологические, применяемые как реагенты в производстве масел и парафинов и используемые как десорбенты;
- бытовые, применяемые для изготовления бытовых химических препаратов.

Их классификация осуществляется по группам и подгруппам.

Группы – по содержанию различных групп углеводородов:

П – парафиновые (*н*-алканов больше 50 %);
И – изопарафиновые (изоалканов больше 50 %);
Н – нафтеновые (нафтеновых углеводородов больше 50 %);
А – ароматические (АрУ больше 50 %);
С – смешанные (каждой группы углеводородов меньше 50 %).

Подгруппы – по содержанию АрУ:

0 – меньше 0,1 %;
1 – 0,1–0,5 %;
2 – 0,5–2,5 %;
3 – 2,5–5,0 %;
4 – 5,0–25 %;
5 – 25–50 %.

Для всех растворителей установлено название "Нефрас" (нефтяной растворитель), и поэтому они обозначаются, например, так: Нефрас П1-63/75 (т.е. нефтяной растворитель парафиновый первой подгруппы; начало кипения 63 °С, конец кипения 75 °С).

Основные промышленные растворители следующие.

Петролейный эфир (Нефрас П3-30/80). Применяется как экстрагент масел и моющая жидкость. Хорошо растворяет парафинонафтеновые углеводороды. В нем должны отсутствовать сера, олефины и вода.

Таблица 2.65. Характеристики нефтяных растворителей для резинотехнической промышленности

Показатели	Нефрас С2-80/110	Нефрас С3-80/120
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	700	730
Перегоняется до 100 °С, % (об.), не менее	98	93
Бромное число, г/100 мл, не более	0,08	0,09
Содержание, %, не более:		
АрУ	1,5	3,0
общей серы	0,018	0,02

Бензин для резинотехнической промышленности марок БР-1 (Нефрас С3-80/120) и БР-2 (Нефрас С2-80/110). Вырабатывается первичной перегонкой нефти (БР-1) или из рафинатов каталитического риформинга бензинов (БР-2). Используется для приготовления резинового клея и других операций в производстве РТИ. Ограничивается содержание серы (менее 0,02 %) и АрУ (табл. 2.65).

Уайт-спирит (Нефрас С4-155/200 или заменитель Нефрас С4-150/200). Вырабатывается прямой перегонкой из специальных малосернистых нефтей. Не имеет сильного запаха и обладает хорошей испаряемостью, используется для лаков, красок, мастик и др. Нормируются температура вспышки (не ниже 33 °С) и содержание ароматики (не более 16 %).

Сольвент (Нефрас А-120/200 или Нефрас А-125/160). Концентрат АрУ (примерно 85 % и выше). Выделяется из смолы пиролиза. Используется для приготовления лаков и эмалей.

Бензин для технических целей (Нефрас С3-50/170). Прямогонный бензин с небольшим содержанием АрУ и серы (не больше 0,025 %). Используется в химчистке одежды и производстве искусственных кож.

Экстракционный бензин (Нефрас С2-70/85 или Нефрас С2-70/95). Выделяется первичной перегонкой из парафинистых нефтей с малым содержанием ароматики и серы (не более 0,02 %). Используется в переработке эфирномасличных культур как экстрагент парфюмерных масел, а также для очистки шерсти в текстильной промышленности.

Технологические растворители – это в основном индивидуальные углеводороды. К ним относятся: бензол нефтяной, толуол технический, ксилол нефтяной технический (смесь всех изомеров ксилола), *о*-ксилол и *п*-ксилол, псевдокумол технический. Все они используются как компоненты (вместе с ацетоном и МЭК) составных растворителей в производстве масел и парафинов.

Нормальные алканы C_3–C_8 высокой чистоты. Используются в качестве растворителей в производстве масел и как вытеснители (десорбенты) в адсорбционных процессах.

Растворитель для полимеризации этилена (Нефрас С2-84/92). Используется как полимеризационная среда для получения полиэтилена низкого давления (высокой плотности). Нормируются содержание серы (не более 0,025 %), содержание нафтенов (не более 40 %) и давление насыщенных паров при 70 °С, равное 560 мм рт.ст.

Тяжелая основа жидкого сцинтиллятора – фракция 265–330 °С высокопарафинистой нефти после специальной глубокой очистки до прозрачности более 20 м на волне 420 нм и имеющая температуру вспышки не менее 120 °С. Используется в астрофизических приборах для регистрации следов нейтронов.

К бытовым растворителям относятся *н*-гептан (Нефрас ПО-94/99) как моющее средство, уайт-спирит как основа бытовых мастик, а также следующие группы растворителей.

Растворители для инсектицидов (Нефрас И1-160/190 или Нефрас П1-190/220). Применяют фракцию 160–190 °С, выделенную из моноалкилата (концентрат изоалканов) или фракцию 190–220 °С, выделенную из жидкого парафина. Обе эти фракции малотоксичны для людей при распылении инсектицидов и обе хорошо испаряются.

Пропелленты – распылители парфюмерии (духов, кремов, лаков) из аэрозольных упаковок. Они представляют собой смесь бутана и пентана с примесью пропана и очень малым содержанием серы (до 10 мг/кг). Предназначены для замены фреона в аэрозольных упаковках как вредного для окружающей среды.

2.8.6. ОСВЕТИТЕЛЬНЫЙ КЕРОСИН

Вырабатывается для бытовых осветительных приборов (ламп, фонарей) первичной перегонкой нефти с ограничением по содержанию АрУ.

Выпускается три марки: КО-30, КО-25 и КО-20 (табл. 2.66), отличающиеся высотой некоптящего пламени (цифра в марке). Фракционный состав – 150–280 °С (для КО-20 – до 300 °С). Температура помутнения – ниже минус 15 °С.

Кроме осветительного керосина вырабатывается также приборный лигроин, применяемый для чистки приборов; это фракция 120–235 °С (табл. 2.67).

Таблица 2.66. Характеристики осветительного керосина

Показатели	КО-30	КО-25	КО-20
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	790	795	830
Фракционный состав:			
до 200 (270) °С перегоняется, % (об.), не менее	25	50	(80)
98 % (об.) перегоняется при температуре, °С, не выше	–	–	310
конец кипения, °С, не выше	280	290	–
Цвет, ед. КНС, не более	1	2	15
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	30	25	20
Температура помутнения, °С, не выше	–15	–15	–12
Кислотность, мг КОН/100 см^3, не выше	1,0	1,0	1,3
Зольность, %, не выше	0,002	0,002	0,005
Содержание серы, % (мас.), не более	0,02	0,015	0,1

Примечание. Для всех марок: водорастворимые кислоты, щелочи, механические примеси и вода – отсутствие; испытание на медной пластинке – выдерживают.

Таблица 2.67. Характеристики приборного лигроина

Показатели	Норма
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	785–795
Фракционный состав:	
начало кипения, °С, не ниже	120
конец кипения, °С, не выше	235
остаток в колбе после перегонки, %, не более	1
Кинематическая вязкость, мм^2/с, при температуре:	
20 °С, не менее	1,1
–50 °С, не более	6,5
Кислотность, мг КОН/100 см^3, не более	0,3
Температура помутнения, °С, не выше	–60
Иодное число, гI_2/100 г	0,3
Содержание серы, % (мас.), не более	0,02

Примечание. Водорастворимые кислоты, щелочи, механические примеси и вода – отсутствие; испытание на медной пластинке – выдерживает.

2.8.7. ПАРАФИНЫ, ЦЕРЕЗИНЫ И ВАЗЕЛИНЫ

Парафины – это твердые кристаллические вещества, концентраты *н*-алканов C_{18}–C_{35}, имеющие высокую температуру плавления (45–62 °С) и среднюю молекулярную массу 300–400. Применяются как пропиточный материал для тары и упаковки, бумаги для конфет, для спичек, а так же как сырье для производства ПАВ и для синтеза.

По ГОСТ 23683 вырабатывается несколько марок парафинов:

Марки	Применение
Высокоочищенные:	
$П_1$, $П_2$	Для пропитки изделий, имеющих контакт с человеком
$В_2$÷$В_5$	Для изготовления свечей и для изделий, в которых требуется высокая чистота парафина
Очищенные:	
$Т_1$, $Т_2$, $Т_3$	В химической, нефтехимической, текстильной и полиграфической промышленности
Неочищенные:	
С	Для синтеза ПАВ, пропитки спичек, приготовления мастик и консистентных смазок

В табл. 2.68 приведены характеристики твердых нефтяных парафинов. Как видно из таблицы, в них жестко ограничено содержание масла (от 0,45 % для марок П и В до 3 % для марки Т-3). Марки П и В имеют низкую цветность (почти прозрачны в расплаве), а цветность остальных марок почти в 4 раза выше. Мала также пенетрация. Для парафина марки С жестко нормирован фракционный состав (см. Примечание), так как он используется для синтеза, а также температура вспышки и содержание серы.

Таблица 2.68. Характеристики твердых нефтяных парафинов

Показатели	П-1	П-2	$В_2$	$В_3$	$В_4$	$В_5$	Т-1	Т-2	Т-3	С
Температура плавления, °С	>54	>52	52–54	54–56	56–58	58–62	52–58	52–56	50–56	45–52
Массовая доля масла, %, не более	0,45	0,80	0,45	0,45	0,45	0,45	1,80	2,30	3	2,20
Цвет, условные марки, не более	3	4	3	3	3	3	11	12	12	12
Пенетрация иглой при 5 °С, единицы, не более	–	–	16	14	13	12	–	–	–	–

Примечание. Для марки С фракционный состав: 5 % выкипает при температуре не ниже 320 °С; до 400 °С перегоняется не менее 60 %; до 425 °С перегоняется не менее 80 %; 97 % перегоняется при температуре не выше 460 °С; температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, не ниже 160 °С; воды – не более 0,2 %; серы – не более 0,05 %.

Церезины – это твердые кристаллические вещества, концентраты *н*-алканов изоалканов от C_{35} до C_{55}. Они более высокоплавки, чем парафины, имеют температуру каплепадения 57 °С и выше и среднюю молекулярную массу 500–700.

Применяются для пропитки тяжелой тары и упаковки, а также для приготовления мастик, канатных смазок и др. После глубокой очистки (гидрированием) используется для покрытия сыров.

По ГОСТ выпускается шесть марок, из которых четыре – нефтяной церезин марок 65, 70, 75 и 80 (различаются по температуре каплепадения), две марки – синтетический церезин, полученный синтезом по Фишеру – Тропшу, и одна церезиновая композиция (табл. 2.69).

Кроме температуры каплепадения нормируются пенетрация (не более 16–30), кислотное число и цвет.

Вазелины представляют собой смесь парафина, церезина, петролатума и минерального масла. Изготавливаются расплавлением парафина, церезина, петро-

Таблица 2.69. Характеристики церезинов и церезиновой композиции (ГОСТ 2488)

Показатели	Церезины				Церезиновая композиция
	65	70	75	80	
Температура каплепадения, °С	65–70	70–75	75–80	80–85	56–66
Пенетрация при температуре 25 °С, 0,1 мм, не более	30	25	18	16	25
Содержание, % (мас.), не более:					
механических примесей	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05
золы	0,02	0,02	0,02	0,02	–
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,06	0,06	0,06	0,06	–
Цвет, ед. ЦНТ, не более	5	5	5	5	–

Таблица 2.70. Характеристики вазелинов

Показатели	Вазелин		
	медицинский	ветеринарный	конденсаторный
Температура каплепадения, °С	37–50	37–50	50–60
Вязкость при 60 °С, не менее:			
кинематическая, $м^2/с$	$16 \cdot 10^{-6}$	–	$28 \cdot 10^{-6}$
условная, условные градусы	2,5	–	3,95
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,1	0,1	0,05
Содержание золы, % (мас.), не более	0,02	0,01	0,004
Цвет, ед. ЦНТ, не более	–	–	2,5

латума или их смесей в масле или парафинистом дистилляте. Применяются в медицине, ветеринарии и электронике. По внешнему виду вазелины – однородные мазеобразные вещества со следующими особенностями: медицинский – от белого до желтого цвета, без запаха, тянется нитями; ветеринарный – от белого до светло-коричневого цвета, без комков; конденсаторный – от белого до светло-желтого. Характеристики вазелинов приведены в табл. 2.70.

Медицинский вазелин (ГОСТ 3582–84) получают сплавлением очищенного церезина, парафина, петролатума или их смесей с глубокоочищенным нефтяным маслом. Применяют в чистом виде для предохранения от коррозии хирургических инструментов, а также в качестве составной части кремов, паст, мазей для кожи, гримов, помад и других продуктов.

Ветеринарный вазелин (ГОСТ 13037–84) получают сплавлением в любых соотношениях церезина, парафина, очищенного петролатума или их смесей с очищенным нефтяным маслом. Применяют для смазывания вымени, при искусственном осеменения животных.

Пробу на отсутствие воды и посторонних веществ, запаха керосина, жиров и смол, сернистых соединений, а также пробу на безвредность для спермиев животных выдерживает.

Конденсаторный вазелин (ГОСТ 5774–76) – продукт глубокой сернокислотной контактной очистки смеси парафина, церезина и минерального масла. Применяют для пропитки и заливки конденсатов. В связи с этим нормируются электроизоляционные характеристики: удельное объемное электрическое сопротивление при 100 °С – не менее $1 \cdot 10^{12}$ Ом·см, электрическая прочность при 50 Гц и 20 °С – не менее 200 кВ/см, тангенс угла диэлектрических потерь при 1000 Гц и 100 °С – не более 0,002.

2.8.8. СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИЕ ЖИДКОСТИ

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) используются в большинстве технологических процессов обработки металлов резанием и давлением. Их назначение:

- съем выделяющегося при металлорезании тепла и облегчение обработки металлов при их резании и прокате;

- защита обрабатывающего инструмента от износа, так как при резании металлов в точке снятия стружки температура может достигать 1200–1700 °С, а давление – 4000 МПа.

Функции СОЖ:

- повышение стойкости резцов и улучшение качества обрабатываемой поверхности;
- удаление стружки и абразива из точки резания;
- уменьшение усилия резания;
- защита металла от коррозии.

Типы СОЖ: масляные, водно-масляные и водные (с добавками ПАВ). Наиболее массовые – это водно-масляные СОЖ (эмульсии "масло в воде"). Масляные СОЖ с присадками применяются реже и только при резании труднообрабатываемых металлов и в прокате.

Водно-масляные СОЖ – это коллоидный раствор 6–10 различных компонентов в воде. Основным компонентом водно-масляных СОЖ является эмульсол, представляющий собой эмульгирующий состав из 75–85 % нефтяного масла с добавлением эмульгатора, присадок и других компонентов. Масла – обычно индустриальные, их вязкость при 50 °С составляет 30–40 мм^2/с (иногда меньше – 3–5 мм^2/с).

Для получения водно-масляных СОЖ эмульсол на месте разбавляют водой (2–10 % эмульсола в растворе).

Масляные СОЖ – это высокоочищенные нафтеновые или парафиновые базовые масла вязкостью до 45 мм^2/с (при 50 °С) с добавлением до 20 % растительных масел, а также композиций присадок. Чаще всего их применяют в прокате цветных металлов (СОЖ "Укринол").

Примерный состав масляных СОЖ:

- маловязкая нефтяная основа;
- хлорпарафины (2–45 %);
- диалкилдитиофосфат цинка (5–12 %);
- многозольный сульфонат кальция (4–10 %);
- окисленный петролатум (2–15 %).

Таблица 2.71. Ассортимент и области применения СОЖ

Марка, наименование (ГОСТ, ТУ)	Область применения	Дополнительная информация
Водно-масляные СОЖ		
Авитол-2 (ТУ 38.5901356–96)	Лезвийная и абразивная обработка чугунов, сталей, сплавов меди и алюминия	3–5 %-е водные эмульсии
Авитол-С (ТУ У 00149943.494–96)	Лезвийная обработка чугунов, сталей и алюминиевых сплавов	Синтетическая, 3–5 %-е водные растворы
Автокат (ТУ 6-14-865–85)	Лезвийная и абразивная обработка чугунов, сталей и алюминиевых сплавов	Полусинтетическая, 3–7 %-е водные эмульсии
Дозол-1 (ТУ 320.00151650.013–96)	Вытяжка сталей, сплавов меди и алюминия	5–15 %-е водные эмульсии

Продолжение табл. 2.71

Марка, наименование (ГОСТ, ТУ)	Область применения	Дополнительная информация
ЗОР-ПВК (ТУ 38.3017223–92)	Обработка резанием углеродистых и легированных сталей, жаростойких сплавов	5 %-я водная эмульсия
Иванкол-1с (ТУ 38.5901435–95)	Лезвийная и абразивная обработка чугунов, сталей	Синтетическая, 3–5 %-е водные растворы
Ивкат (ТУ 0258-141-05744685–95)	Лезвийная обработка чугунов, сталей, сплавов алюминия и меди	Полусинтетическая, 1,5–5,0 %-е водные растворы
Масляные СОЖ		
Асфол (ТУ У 0095126–96)	Лезвийная обработка углеродистых и легированных сталей, сплавов титана и алюминия	–
В-3, марка 25 (ТУ 38.30174-014–93)	Нарезание резьбы, сверление, развертывание, неглубокая вытяжка углеродистых и легированных сталей, цветных металлов и сплавов	–
В-3, марка 85 (ТУ 38.30174-014–93)	Глубокая вытяжка коррозионностойких сталей	–
В-3М (ТУ 38.30174-014–93)	Зубо- и резьбонарезание, протягивание коррозионно-стойких, жаростойких и жаропрочных сталей и сплавов	Концентрат, а также 5–50 %-е растворы в индустриальных маслах
ИМП-5 (ТУ 38.1011293–90)	Резание, точение, сверление меди, латуни и низкоуглеродистых сталей на автоматических и полуавтоматических станках	Содержит высокомолекулярный полимер, антиокислительную и противоизносную присадки. Основа жидкости РЖ-8
ИСЭ-25 (ТУ 38.101412–76)	Механическая обработка металлов, раскатка внутренних поверхностей тормозных цилиндров автомобилей	Масло селективной очистки с эмульгирующей присадкой
КЭТ-1 (ТУ 38 УССР 201301–85)	Калибровка труб экспандерами	–
ЛЗ-СОЖ-МИО (ТУ 38.1011156–88)	Шлифование, в том числе фасонное, сталей; хонингование чугуна и стали	–

Важнейшие показатели качества масляных СОЖ:

- вязкость при 50 °С от 3–4 до 30–50 мм^2/с (в зависимости от марки и назначения);
- температура вспышки – от 120 до 180 °С;
- содержание серы – от 0,2 до 2,0 % (мас.).

Кроме того, нормируется содержание механических примесей и коррозионная активность по отношению к металлам.

Выпускается СОЖ по ГОСТ и ТУ более 100 наименований. В качестве примеров некоторые из них приведены в табл. 2.71.

2.8.9. ПЛАСТИФИКАТОРЫ И МЯГЧИТЕЛИ

Пластификаторы служат добавками к каучукам и другим полимерным материалам, вводимым при производстве шин и РТИ для улучшения свойств резин и пластмасс (обрабатываемости, дисперсности сажи, низкотемпературных свойств и др.).

Добавка 0,3–0,8 частей пластификатора на 1 часть каучука понижает его температуру стеклования ($T_с$) и температуру текучести ($T_т$).

Действие пластификаторов зависит от их химического состава, в частности:

- парафиновые и парафинонафтеновые углеводороды в наибольшей степени улучшают морозостойкость резин, но замедляют вулканизацию и выпотевают из резины;
- АрУ хорошо совмещаются с каучуками, повышают их клейкость и прочность, но снижают эластичность.

Лучшие пластификаторы – АрУ с длинными боковыми линейными алкильными цепями, способствующими понижению $T_с$.

В таблице 2.72 приведены для примера две марки высокоплавких мягчителей (пластификаторов) – А-30 и А-10.

Кроме того, применяются наиболее массовые масляные пластификаторы:

ПН-6 – ароматизированное масло, содержащее до 14 % парафинонафтеновых углеводородов (ПНУ), 6–8 % смол и примерно 80 % АрУ;

ПН-6к – пластификатор для производства маслонаполненных каучуков и шин;

ПН-6ш – пластификатор, получаемый смешением остаточных и дистиллятных экстрактов;

МП-5 – светлый низкозастывающий пластификатор для резин; получают из дистиллятов анастасиевской нефти кислотно-щелочной очисткой;

МР-6 – высокоароматизированное масло для РТИ автомобилей ВАЗ, содержащее до 80 % АрУ; получают из экстракта депарафинированных масел после кислотно-контактной очистки.

Таблица 2.72. Характеристики высокоплавких мягчителей

Показатели	А-30		А-10	
	высший сорт	первый сорт	высший сорт	первый сорт
Температура размягчения, °С	125–135	125–135	125–135	125–135
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	30–40	26–40	8–13	5–19
Содержание, % (мас.), не более:				
золы	0,5	0,5	0,3	0,5
серы	1	–	2	–
парафинов	2	3	3	5
воды	Отсутствие	Следы	Отсутствие	Отсутствие

П р и м е ч а н и е. Для марок А-30 и А-10: растворимость в сероуглероде, хлороформе, бензоле или трихлорэтилене – не менее 99 %; изменение массы при нагревании – не более 0,1 %.

3
ГЛАВА

ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВ ИЗ ГАЗОВ

3.1. Переработка первичных (природных) углеводородных газов
3.2. Переработка вторичных предельных газов
3.3. Переработка вторичных непредельных газов

В главе 2 была приведена классификация всех углеводородных газов. Напомним: они делятся на первичные и вторичные, которые, в свою очередь, подразделяются на предельные (насыщенные) и непредельные (ненасыщенные). В соответствии с этой классификацией мы и рассмотрим технологические процессы переработки газов и получения из них топлив.

3.1. ПЕРЕРАБОТКА ПЕРВИЧНЫХ (ПРИРОДНЫХ) УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Первичные газы поступают на подготовку и переработку непосредственно из недр земли, поэтому технология их переработки зависит от следующих условий:

- в процессе эксплуатации скважин пластовое давление постепенно снижается, что отражается на работе установок по переработке газа;
- по мере падения пластового давления существенно изменяется состав добываемого газа по соотношению в нем легких и тяжелых углеводородов (газ облегчается);
- как следствие двух предыдущих факторов меняются материальные потоки по технологическим аппаратам установок по переработке газа.

Общим принципом технологических схем переработки газа является их двухступенчатость.

На первой ступени газ из скважин поступает на установку комплексной подготовки газа (УКПГ), а на второй – проходит через ряд технологических установок, где из него выделяются вредные (сернистые соединения) и нежелательные (азот, диоксид углерода, влага) примеси и газовый конденсат (углеводороды от пропана и выше), происходит стабилизация этого конденсата с отделением ШФЛУ и газового бензина и выделением гелия из сухого газа.

На рис. 3.1 показана в общем виде последовательность технологических операций в общих схемах очистки и переработки трех типов углеводородных газов – природного, газоконденсатного и нефтяного (попутного). Каждая из этих схем неоднозначна из-за изменения параметров газа при изменении пластового давления в процессе эксплуатации скважин, большого разнообразия составов природного газа, тем не менее в среднем они отражают существо вопроса.

Первые две схемы включают в себя две группы процессов – очистки и переработки газа и обработки и утилизации продуктов, отделяемых от газа. Третья схема кроме этого включает в себя комплекс процессов, предваряющих газопереработку, – отделение газа от нефти и ее подготовку.

В основную группу процессов очистки и переработки газа входят следующие:

Схема 1

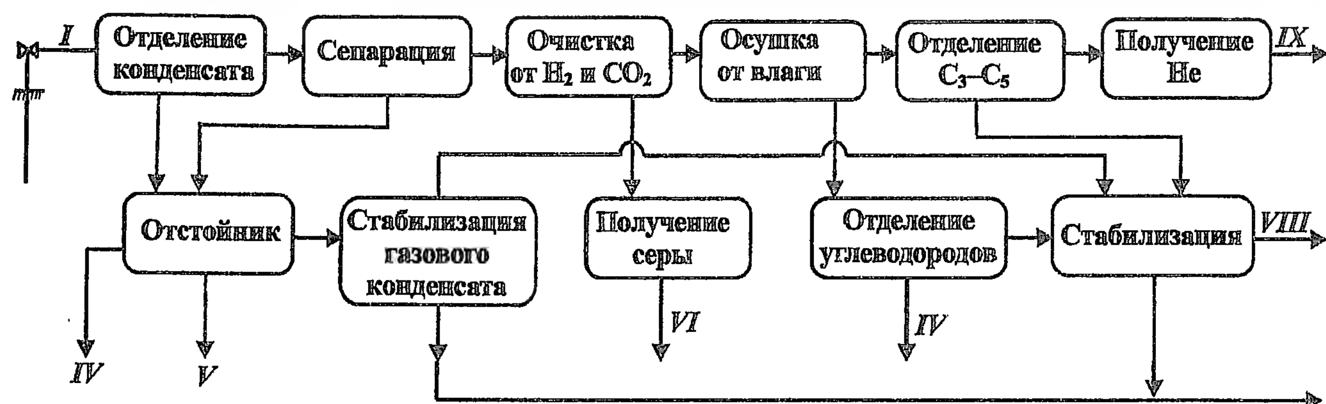


Схема 2

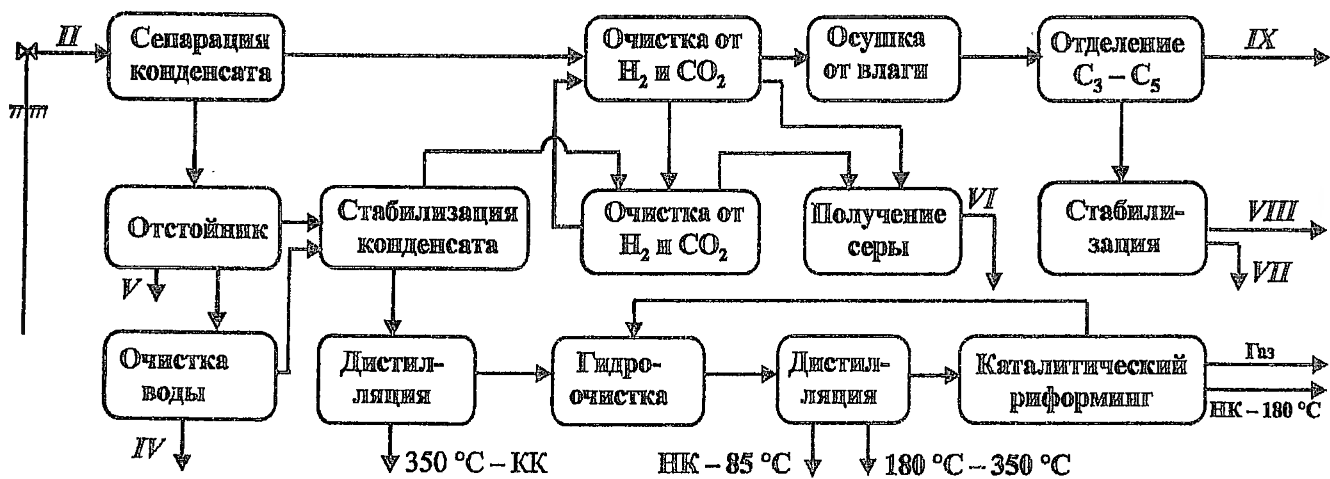


Схема 3

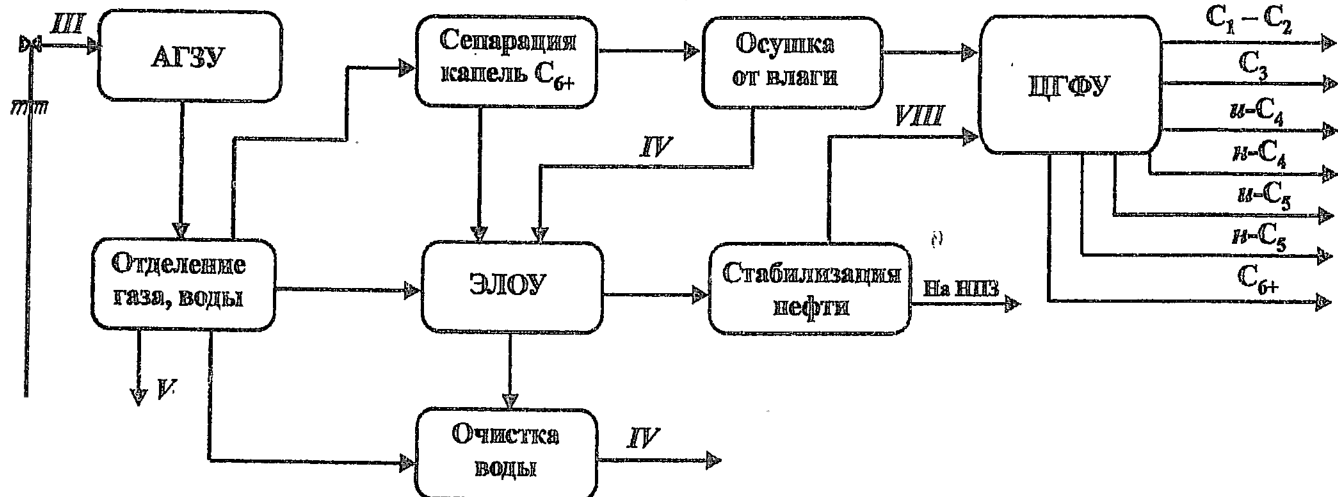
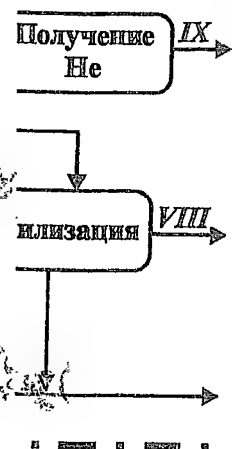
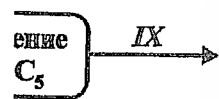
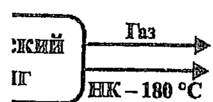


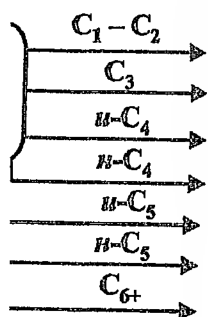
Рис. 3.1. Общие схемы подготовки и переработки углеводородных газов:
схема 1 – подготовка и переработка природного газа; схема 2 – подготовка и переработка газа Астраханского газоконденсатного месторождения; схема 3 – отделение и переработка нефтяного попутного газа;
п о т о к и: *I* – природный газ; *II* – газ ГКМ; *III* – попутный газ; *IV* – вода; *V* – механические примеси; *VI* – сера; *VII* – стабильный газовый бензин; *VIII* – широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ); *IX* – очищенный газ;
АГЗУ – автоматическая газозамерная установка; ЭЛОУ – электрообессоливающая установка; НПЗ – нефтеперерабатывающий завод; ЦГФУ – центральная газофракционирующая установка











- сепарация конденсата – отделение жидкой фазы, выносимой газом из скважины;
- сепарация капельной жидкости после отделения основной ее части на ступени сепарации конденсата;
- отделение вредных примесей – сероводорода и диоксида углерода;
- глубокая осушка газа от влаги охлаждением до точки росы (минус 30 °С и ниже);
- отбензинивание газа – удаление из него углеводородов от пропана и выше;
- извлечение гелия.

В группу процессов обработки и утилизации продуктов, выделенных из газа в процессе его переработки, входят отделение воды и механических примесей от газового конденсата и последующая его стабилизация и переработка.

Сероводород обычно перерабатывается на месте с получением элементарной серы.

Углеводороды тяжелее пропана перерабатываются на фракционирующей установке с получением широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и стабильного газового бензина.

Свои проблемы существуют и при переработке газового конденсата, которая обычно совмещается с переработкой газа.

На схеме 2 рис. 3.1 показано, что конденсат проходит цепочку процессов, подобных нефтепереработке: отгон широкой фракции НК-370, ее гидроочистку, разгонку гидрогенизата на три дистиллята и каталитический риформинг бензиновой фракции 85–180 °С.

В схеме 3 в основном все подчинено нефти: автоматизированная газозамерная установка (АГЗУ), отделение газа от нефти, после чего через электрообессоливающую установку (ЭЛОУ) стабильная нефть идет на переработку. А газ после сепарации капель осушается и направляется на фракционирование на центральную газофракционирующую установку (ЦГФУ), куда поступает и ШФЛУ после стабилизации нефти. На ЦГФУ, работающей по полной схеме, получают всю гамму углеводородов – от сухого газа до индивидуальных изомеров пентана.

Не останавливаясь на стадиях сепарации газожидкостных потоков от пластовой воды и углеводородного конденсата, рассмотрим основные технологические процессы очистки газа.

3.1.1. ОЧИСТКА ГАЗА ОТ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ

К вредным примесям газа относятся ядовитые и коррозионно-активные серосодержащие соединения и негорючие инертные газы, снижающие теплоту сгорания углеводородного газа.

В общем случае в углеводородном газе могут содержаться такие серосодержащие соединения, как сероводород (H_2S), серооксид углерода (COS), сероуглерод (CS_2), меркаптаны ($C_nH_{2n-1}SH$), а в газовом конденсате – также сульфиды ($R–S–R^1$) и дисульфиды ($R–S–S–R^1$).

В состав инертных газов входят диоксид углерода (CO_2), азот (N_2) и гелий (He).

Таблица 3.1. Свойства сероводорода

Давление, МПа	Температура насыщения, °С	Теплота испарения, кДж/кг	Энтальпия, кДж/кг	Удельный объем	
				жидкости, 10^{-3} м^3/кг	пара, м^3/кг
0,102	–60,6	548,1	548,1	1,095	0,518
0,194	–45,4	539,7	565,7	1,110	0,275
0,316	–34,4	525,8	571,5	1,130	0,175
0,479	–23,3	511,2	578,2	1,158	0,116
0,693	–12,2	492,3	582,4	1,180	0,081
0,989	–1,1	473,5	586,6	1,212	0,059
1,356	10,0	454,6	587,9	1,249	0,043
1,835	21,9	435,3	589,5	1,295	0,032
2,416	32,2	411,5	590,0	1,340	0,025

Сероводород – кислое соединение, наиболее активное из серосодержащих соединений. В нормальных условиях – бесцветный газ с неприятным запахом тухлых яиц, плотностью 1,92 кг/м^3 при нормальных условиях. Очень ядовит: острое отравление человека наступает уже при концентрации 0,2–0,3 мг/м^3, а концентрация выше 1 мг/м^3 – смертельна. Предельно допустимая концентрация (ПДК) сероводорода в воздухе установлена не более 0,008 мг/м^3. Некоторые термодинамические свойства его приведены в табл. 3.1.

Сероводород хорошо растворим в воде: при нормальном давлении – около 3,0 об/об. Диапазон взрывоопасных концентраций его смеси с воздухом достаточно широк и составляет от 4 до 45 % (об.).

При контакте с металлами (особенно если в газе содержится влага) вызывает сильную коррозию.

Серооксид углерода – в нормальных условиях бесцветный, легко воспламеняющийся газ, не имеющий запаха, конденсирующийся при температуре минус 50,2 °С.

Теплота испарения серооксида углерода – 15,2 кДж/кг. Пределы взрывоопасных концентраций смеси его с воздухом – 12–29 % (об.).

Хорошо растворим в сероуглероде, толуоле, этаноле и воде. При нагревании разлагается с образованием CO_2, CS_2, CO и серы. ПДК серооксида углерода – не более 1 мг/м^3 в производственных помещениях и не более 0,15 мг/м^3 в населенных пунктах.

Сероуглерод – в нормальных условиях бесцветная жидкость плотностью 129,7 кг/м^3, кипящая при 46,3 °С. Хорошо растворим в этаноле и хлороформе и ограниченно растворим в воде [при 0 °С – 0,242 % (об.), при 20 °С – 0,210 % (об.), а при 50 °С – 0,012 % (об.)]. При повышенных температурах реагирует с водородом, образуя сероводород.

Сероуглерод ядовит, вызывает острые отравления при концентрациях в воздухе 0,001 мг/м^3. Используется в промышленности как экстрагирующее вещество.

Меркаптаны (тиолы) – сероорганические соединения с резким неприятным запахом, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся в органических растворителях.

При контакте с металлами вступают с ними в реакции, образуя меркаптиды металлов (меркаптановая коррозия). Они являются ядами большинства катализаторов. Из-за резкого запаха меркаптаны (этилмеркаптан) используют в качестве одорантов природного газа при испытании на плотность газовых сетей и систем. При нагревании до 300 °С меркаптаны разлагаются с образованием сульфидов и сероводорода.

Природный газ очищают даже при содержании в нем малых количеств сероводорода, поскольку его допустимое содержание в газе, закачиваемом в магистральные газопроводы, не должно превышать 20 мг/м^3.

В большинстве же случаев очистка газов предпринимается не только для доведения содержания вредных примесей до установленных норм, но и для их извлечения с целью промышленной утилизации. Так, например, более 30 % мирового производства серы – из природных газов, богатых сероводородом, а в некоторых природных газах содержание сероводорода достигает 50–70 % (об.) (например, в месторождениях Харметтен, Пантер-Ривер и Барберри в Канаде, Миссисипи в США, Жаолангиуанг в КНР и др.).

В настоящее время существует большое число методов очистки углеводородных газов, которые условно относят к двум группам – абсорбционные и адсорбционные методы. Наиболее широко распространены первые методы, допускающие любое начальное содержание примесей в газе, а адсорбционные процессы используют при малых начальных содержаниях примесей [до 3–5 % (об.)], но они позволяют глубоко очистить газ.

Абсорбционные методы по характеру используемого абсорбента делят на методы химической сорбции (хемосорбции) и физической абсорбции.

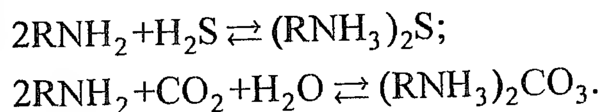
Хемосорбционные процессы основаны на химическом взаимодействии H_2S и CO_2 с активным компонентом абсорбентов, в качестве которого в этих процессах применяют амины (моно-, ди- и триэтаноламины, диизопропаноламин) и щелочи.

Абсорбционные процессы основаны на *физическом растворении* извлекаемых компонентов в абсорбенте, в качестве которого применяют N-метилпирролидон, гликоли (ди- и триэтиленгликоли), трибутилфосфат, сульфолан, метанол и др.

Некоторые свойства наиболее распространенных поглотителей приведены в табл. 3.2 и 3.3.

Наиболее широкое распространение получили процессы очистки аминами (моноэтаноламином – МЭА и диэтаноламином – ДЭА).

При взаимодействии с кислыми компонентами газа они образуют химические соединения, легко распадающиеся на исходные компоненты при повышении температуры и снижении давления:



$$2RNH_2 + H_2S \rightleftarrows (RNH_3)_2S;$$

$$2RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (RNH_3)_2CO_3.$$

До конца 50-х годов практически единственным процессом очистки газов от кислых вредных примесей был МЭА-процесс.

Таблица 3.2. Некоторые эксплуатационные свойства аминов (хемосорбентов)

Наименование	Теплота испарения при 0,1 МПа, кДж/кг	Теплота реакции при взаимодействии с		Поглотительная емкость, $м^3/м^3$	Предпочтительное содержание в растворе, % (мас.)
		H_2S	CO_2		
Моноэтаноламин (МЭА)	1488	1510	1920	8–30	10–20
Дигликольамин (ДГА)	918	1570	1980	15–52	50–65
Диэтаноламин (ДЭА)	1207	1190	1520	22–75	20–40
Диизопропаноламин (ДИПА)	773	1220	1630	15–60	20–40
Триэтаноламин (ТЭА)	964	930	1470	–	–
Метилдиэтаноламин (МДЭА)	–	1050	1340	–	–

Таблица 3.3. Характеристики некоторых физических абсорбентов

Наименование	Формула	Молекулярная масса	Плотность ρ_4^{20}	Температура кипения, °С
Этиленгликоль	$C_6H_6O_2$	62	1,116	197
Диэтиленгликоль (ДЭГ)	$C_4H_{10}O_3$	106	1,118	245
Триэтиленгликоль (ТЭГ)	$C_6H_{14}O_4$	150	1,126	287
Тетрагидротиофендиоксид (сульфолан)	$C_4H_{12}O_2$	124	1,260	286
N-метилпирролидон (N-МП)	$C_5H_{11}N$	85	1,030	206
Трибутилфосфат (ТБФ)	$(C_4H_9O)_3PO$	266	0,970	289

ДЭА-процесс очистки газов стал широко использоваться в последние годы, поскольку он лишен ряда недостатков, присущих МЭА-процессу. В частности, этот процесс используется для очистки газов, содержащих COS и CS_2, так как образует с ними соединения, легко гидролизующиеся при повышенных температурах с выделением H_2S и CO_2.

Технологическая схема ДЭА-процесса (рис. 3.2) в принципе не отличается от МЭА-процесса. Исходный газ *I* в абсорбере *1* контактирует с поглотителем (20–25 %-й раствор ДЭА в воде) в две ступени: вначале с потоком слаборегенерированного *IV*, а затем с полностью регенерированным *III* поглотителем. Снизу адсорбера поглотитель поступает в десорбер растворенного газа *2*, где отделяется физически растворенный в поглотителе углеводородный газ, и насыщенный кислыми компонентами поглотитель *V* через теплообменники поступает в регенерационную колонну *3*. В этой колонне комплексные соединения амина с H_2S и CO_2 разлагаются, и выделяющаяся смесь кислых газов *VI* удаляется сверху колонны. Снизу колонны регенерированный поглотитель через ребойлер *4* и охладительные аппараты направляется в абсорбер.

Существует две разновидности ДЭА-процесса – обычный ДЭА-процесс (концентрация ДЭА в растворе 20–25 %, поглотительная способность 0,6–0,8 моль/моль) и процесс ДЭА-SNPA (концентрация ДЭА в растворе 25–35 %, поглотительная способность 1,0–1,3 моль/моль). Первый обычно используют при парциальном давлении кислого газа в сыром углеводородном газе 0,2 МПа и выше, второй – при парциональном давлении выше 0,4 МПа.

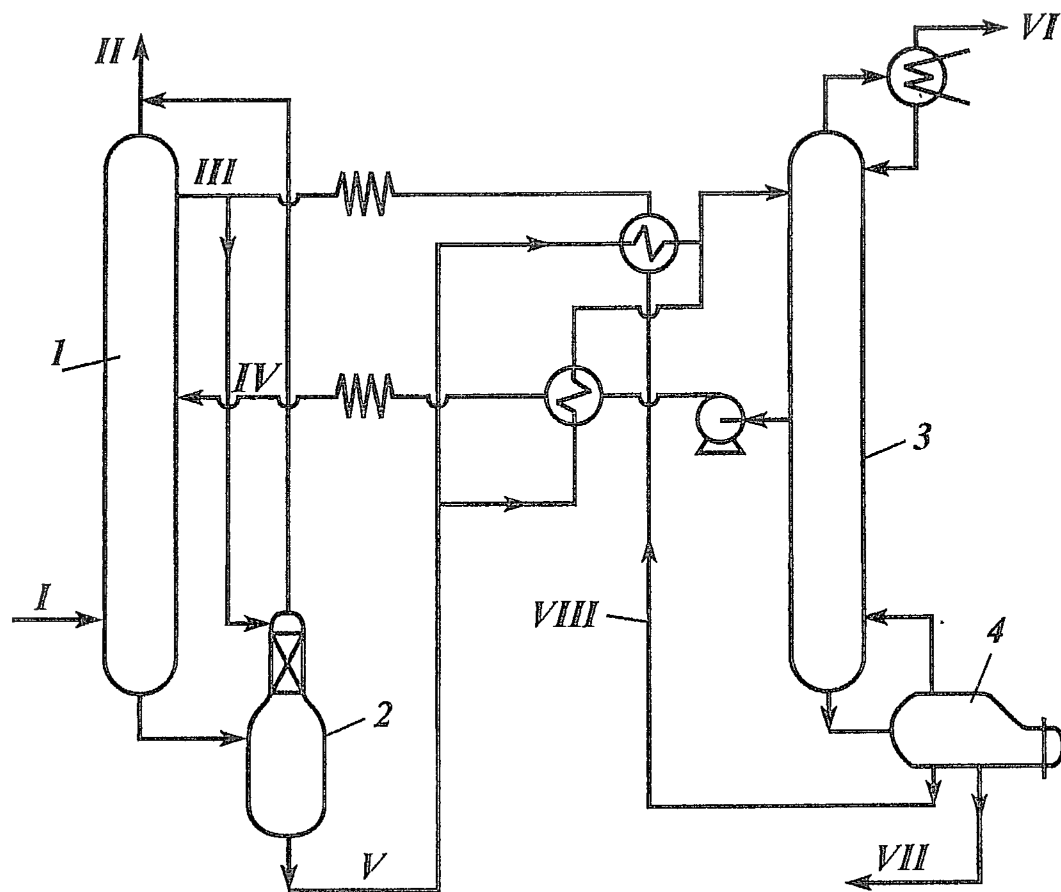


Рис. 3.2. Принципиальная схема процесса выделения сероводорода из газа раствором диэтаноламина (ДЭА-процесса):

1 – абсорбер; *2* – выветриватель; *3* – десорбер; *4* – ребойлер;
п о т о к и: *I* – сырой газ; *II* – очищенный газ; *III* – регенерированный абсорбент; *IV* – полурегенерированный абсорбент; *V* – насыщенный абсорбент; *VI* – сероводород; *VII* – абсорбент на очистку; *VIII* – регенерированный ДЭА

Преимущество ДЭА-процесса перед МЭА-процессом заключается в том, что из газа извлекается не только сероводород и диоксид углерода, но также и сероокcид углерода, сероуглерод и тиолы.

Недостатки ДЭА:

- высокая стоимость;
- меньшая поглотительная емкость в % (мас.), так как мольная масса ДЭА в 1,7 раза выше, чем у МЭА;
- для одинаковой с МЭА степени очистки требуется более высокая кратность циркуляции.

Одна из крупнейших установок с ДЭА в США очищает 2,7 млрд м^3/год газа, содержащего 19 % (об.) сероводорода (после очистки содержание H_2S в газе составляет 5,7 мг/м^3 H_2S).

Режим очистки:

- температура газа на входе в абсорбер – не более 35 °С;
- температура абсорбента на входе – не более 40 °С;
- давление в абсорбере – 3–5 МПа;
- температура входа абсорбента в десорбер – 85–95 °С;
- температура в ребойлере десорбера – 125–130 °С;
- давление в десорбере – 0,3–0,8 МПа.

Из процессов с физической абсорбцией наибольшее распространение за рубежом получил разработанный фирмой "Шелл" процесс "Сульфинол" (построено и действует более 150 таких установок).

Абсорбентом в этом процессе является водный раствор смеси сульфолана (тетрагидротиофендиоксида) и ДИПА (диизопропаноламина). Этот абсорбент обладает высокой растворяющей способностью по сероводороду и углекислоте (при их малых концентрациях – в растворе ДИПА, при больших концентрациях – в растворе сульфолана). Смесь сульфолана и ДИПА также хорошо очищает газ от серооксида углерода (COS) и меркаптанов (R-SH).

Получаемые продукты – очищенный углеводородный газ с содержанием сероводорода 0,18 г/м^3 и CO_2. Сероводород [0,2 % (об.)] содержит углеводороды в количестве 0,7–0,8 %.

Извлекаемая из природного газа смесь кислых газов по объему наполовину и более состоит из сероводорода. Остальное – углекислота, небольшие количества серооксида углерода и углеводороды (метан, этан). Эта смесь кислых газов утилизируется обычно на месте очистки природного газа с целью получения из нее элементной серы.

3.1.2. ПОЛУЧЕНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА

Сера является продуктом, чрезвычайно важным для различных отраслей хозяйства.

Запасы серосодержащего сырья составляют (в млн т):

Самородные руды	550
Пирит и другие сульфиды	590
Природные газы	150
Нефть	370
Уголь	12 000
Природные битумы	1000

Мировое производство серы составляет примерно 60–65 млн т/год, в том числе из нефти и газа – порядка 18–20 млн т/год.

Примерно 90 % от всей получаемой серы используется на производство серной кислоты. В свою очередь, серная кислота идет:

- 50 % – на производство удобрений (фосфорных и азотных);
- 50 % – на производство волокон, моющих средств, пластмасс, взрывчатых веществ, на очистку нефтепродуктов, сахара, растительного масла и др.

Наибольшее количество серы производится в США (14 млн т/год), России (9 млн т/год) и Канаде (8 млн т/год).

Источниками для получения сероводорода из природных энергоносителей являются нефть (попутный и вторичные газы, а также нефтепродукты), природный газ и уголь.

Природный газ стал одним из основных источников получения сероводорода, особенно с 1984 г., после повышения цен на серу. В России из природного газа получают примерно 60 % всей отечественной серы; так, в Оренбургском и

Таблица 3.4. Месторождения природного газа, богатые сероводородом

Страна	Месторождение	Содержание H_2S в газе, % (об.)
Франция	ЛАК	16
Германия	Парахорн	22
Канада	Харметтен	54
	Бербери	90
	Пантер-Ривер	70–80
США	Миссисипи	25–45
Китай	Жаолангиуанг	60–90
Россия	Астрахань	25–30
	Оренбург	10–15

Астраханском газоконденсатных месторождениях в сумме получают 4,5 млн т/год серы (примерно 7,5 % мирового производства).

Нефтяные газы – попутные и вторичные – в среднем дают до 30 % всей серы, причем в попутных газах количество сероводорода несоизмеримо мало по сравнению с вторичными, среди которых главными источниками сероводорода являются газы от процессов гидроочистки, гидродесульфаризации остатков и других гидропроцессов с образованием сероводорода.

Мировые месторождения природного газа, наиболее богатые сероводородом, приведены в табл. 3.4, из которой видно, что в Канаде и Китае есть месторождения, в которых газы почти полностью состоят из сероводорода. В этом отношении российские месторождения находятся на последних местах, хотя в России они считаются газами, богатыми сероводородом.

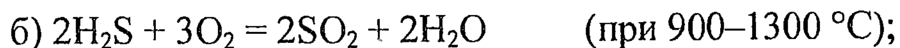
Процессы получения серы сосредоточены на нефтеперерабатывающих (НПЗ) и газоперерабатывающих (ГПЗ) заводах.

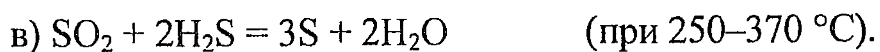
В США такие установки имеются на 90 НПЗ (примерно 40 % общего числа НПЗ), где перерабатывается примерно 75 % всей перерабатываемой нефти.

В России на НПЗ таких установок пока меньше, и основное количество серы производится на ГПЗ.

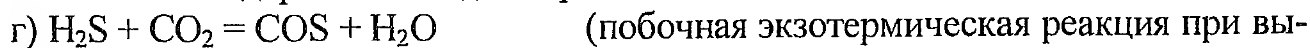
Основной, наиболее известный процесс производства серы – это процесс Клауса, основанный на окислении сероводорода кислородом воздуха и окислении диоксида серы, получаемого частичным сжиганием сероводорода:

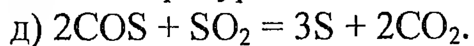

а) $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$ (при 900–1300 °С);


б) $2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$ (при 900–1300 °С);


в) $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$ (при 250–370 °С).

Если в газе содержится CO_2, то протекают такие реакции:


г) $H_2S + CO_2 = COS + H_2O$ (побочная экзотермическая реакция при высокой температуре на бокситном катализаторе);


д) $2COS + SO_2 = 3S + 2CO_2$.

Технология получения серы методом Клауса реализует указанные выше реакции обычно в три ступени.

Технологическое оформление процесса зависит при этом от состава кислого газа – содержания в нем сероводорода и углеводородов.

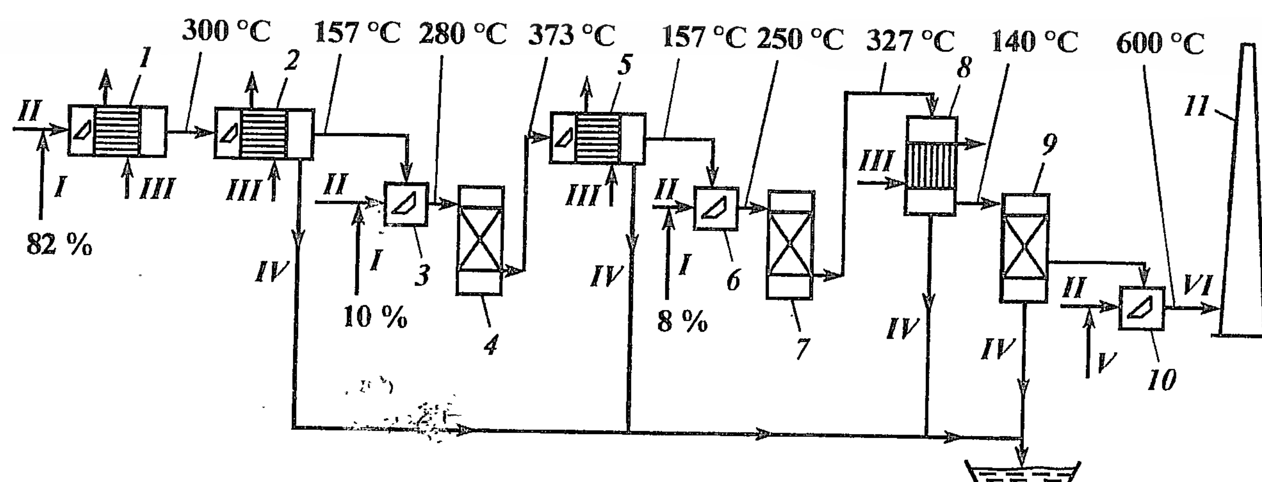


Рис. 3.3. Принципиальная схема процесса получения элементной серы из сероводорода (процесса Клауса):

1 – реактор-генератор; *2* – конденсатор; *3*, *6* – топки; *4*, *7* – конверторы; *5* – конденсатор-генератор; *8* – конденсатор-экономайзер; *9* – сероуловитель; *10* – печь дожига; *11* – дымовая труба; потоки: *I* – сероводород; *II* – воздух; *III* – охлаждающая вода; *IV* – жидкая сера; *V* – природный газ; *VI* – дымовой газ в атмосферу

Содержание сероводорода определяет стабильность горения кислого газа: при содержании его выше 45 % (об.) горение стабильное, а если оно ниже, то требуются меры для стабилизации горения (подогрев газа и воздуха и др.).

Большое содержание углекислоты в кислом газе отрицательно влияет на процесс горения сероводорода. Принципиальная схема производства серы методом Клауса показана на рис. 3.3 с указанием температур по ходу процесса.

В реакторе-генераторе *1* протекают реакции "а" и частично "б" (см. выше) В конденсаторе *2* при 157 °С почти вся сера конденсируется и стекает в приемную емкость.

В топке *3* добавляется 10 % сероводорода и стехиометрическое количество воздуха. При горении температура повышается до 280 °С и идет реакция "а", а в реакторе-конверторе *4* на бокситном катализаторе реакция завершается, после чего в конденсаторе *5* пары вновь охлаждаются до той же температуры, и образовавшаяся сера стекает в приемную емкость.

В топке *6* дожигается остальное количество сероводорода (8 %), температура растет до 250 °С, и в конверторе *7* и конденсаторе *8* все повторяется.

Газ из конденсатора *8* через сероуловитель *9* поступает в печь дожига *10*, где дожигаются остатки сероводорода и диоксида серы, и домовые газы через дымовую трубу *11* выбрасываются в атмосферу.

В дымовом газе содержится до 1 % серы и это вынуждает решать вопрос очистки этого газа.

В табл. 3.5 приведены составы реакционных газовых смесей процесса Клауса [в % (об.)] в шести точках. Из таблицы видно, что сероводород присутствует в газе практически везде до самой печи дожига [на входе в нее – 1,27 % (об.)].

В газовой фазе содержится сера в виде S_6 и S_8. Их соотношение зависит от температуры и ограничивается точкой росы серы (чтобы она не конденсировалась в порах катализатора).

Степень конверсии сероводорода в процессе Клауса составляет 93–96 %. Лучшие зарубежные катализаторы – это CKS-31 и CKS-32, содержащие более 85 % диоксида титана (TiO_2).

Таблица 3.5. Состав потоков газа процесса Клауса [в % (об.)] (см. рис. 3.3)

Соединение	Исходный газ (на входе в *1*)	На выходе из *2*	На входе в *4*	На выходе из *5*	На входе в *7*	На выходе из *10* (*VII*)
Сероводород H_2S	48,42	11,5	9,94	3,70	1,48	–
Диоксид серы SO_2	–	4,58	3,65	1,23	0,90	1,54
Серооксид углерода COS	–	–	0,48	0,08	0,07	–
Водород H_2	–	1,86	1,88	1,90	1,98	0,9
Оксид углерода CO	–	1,18	1,28	1,20	1,30	0,69
Диоксид углерода CO_2	49,42	40,8	31,20	31,80	30,0	20,66
Метан CH_4	0,68	0,16	0,15	0,14	0,18	0,06
Кислород O_2	–	0,80	0,40	0,20	0,60	3,40

С целью максимального выхода серы процесс ведут в две стадии: при 280 °С и при 250 °С.

Процесс Клауса – многостадийный, громоздкий, энергоемкий и экологически несовершенный процесс. Его приходится дополнять процессом доочистки отходящего газа, а это еще более его усложняет. Поэтому ведутся поиски альтернативных схем.

Наиболее удачным альтернативным решением получения серы является процесс Ричардса (RSRP), разработанный в Канаде (рис. 3.4).

Окисление сероводорода – одноступенчатое, на катализаторе, орошаемом жидкой серой при давлении 0,5–2,1 МПа. Сконденсированную серу используют в качестве хладоагента, что исключает внешнее охлаждение.

Конверсия сероводорода в этом процессе примерно 99 %, что позволяет отказаться от доочистки отходящих дымовых газов.

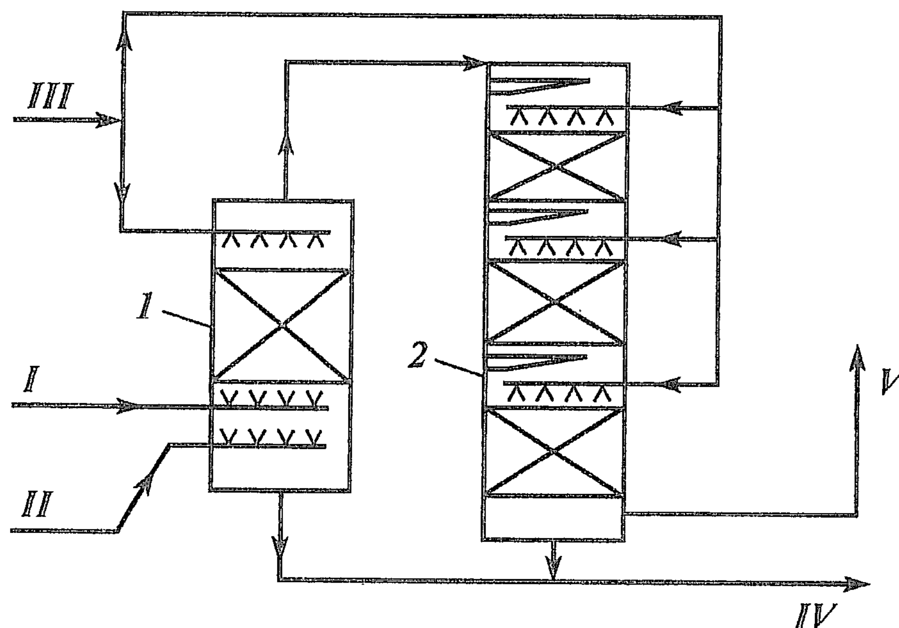


Рис. 3.4. Принципиальная схема процесса Ричардса:
1, *2* – конверторы;
потоки: *I* – сероводород; *II* – воздух; *III* – жидкая сера; *IV* – товарная жидкая сера; *V* – отходящие газы

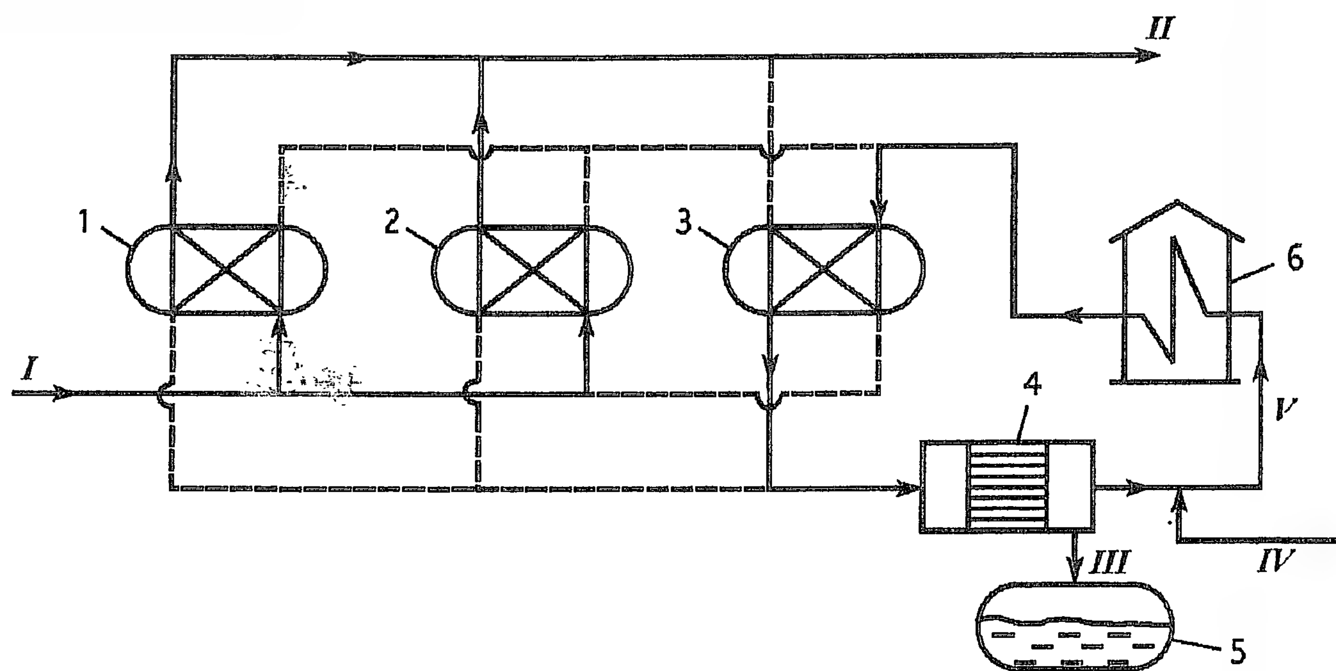


Рис. 3.5. Принципиальная схема процесса "Сульфрен":
1–3 – абсорберы-десорберы; *4* – конденсатор; *5* – емкость жидкой серы; *6* – нагревательная печь; п о т о к и: *I* – отходящие газы процесса Клауса; *II* – очищенный газ; *III* – сера; *IV* – добавляемый сероводород; *V* – вытеснительный газ

По затратам этот процесс приблизительно равноценен процессу Клауса, но если учесть затраты на доочистку отходящего газа в процессе Клауса, то процесс Ричардса оказывается вдвое дешевле.

В связи с проблемой доочистки отходящего газа в процессе Клауса пришлось создавать множество способов такой доочистки (на сегодняшний день известно более 50).

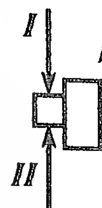
Наибольшее распространение получили способы, основанные на продолжении реакции Клауса (сероводород и диоксид серы вступают в реакцию при температуре ниже точки росы серы). Степень извлечения серы при этом достигается равной 99,5 %, вследствие чего отпадает необходимость в доочистке отходящих дымовых газов.

Один из наиболее удачных и распространенных (более 30 установок) процессов доочистки отходящих газов является процесс "Сульфрен", созданный в Германии и Франции. Этот процесс позволяет достигать степени извлечения серы 99,9 %. Схематически он показан на рис. 3.5.

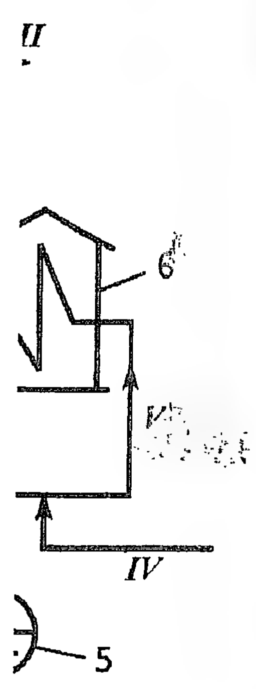
Диоксид серы, поступающий с дымовыми газами процесса Клауса, и дополнительно вводимый сероводород конвертируются в реакторах в серу на катализаторе, представляющем собой соль металлов на оксиде алюминия. На рисунке реакторы *1* и *2* показаны в режиме абсорбции, а реактор *3* – в режиме нагрева и вытеснения серы (десорбции).

Процесс "Сульфрен" – очень гибкий по производительности. Число реакторов – от 3 до 6. Установки построены в Канаде, Франции и Германии.

В 1989 г. появилось сообщение о новом варианте процесса Клауса, разработанном фирмой "Линде АГ" и названном "Клинсалф". На рис. 3.6 показана схема этого процесса, а на рис. 3.7 – реактор этой установки.







тельная печь;
– добавляемый

Клауса, но
уса, то про-

за пришлось
ень известно

а продолже-
ию при тем-
достигается
отходящих

вок) процес-
нный в Гер-
ечения серы

са, и допол-
у на катали-
На рисунке
ие нагрева и

исло реакто-
.
уса, разрабо-
казана схема

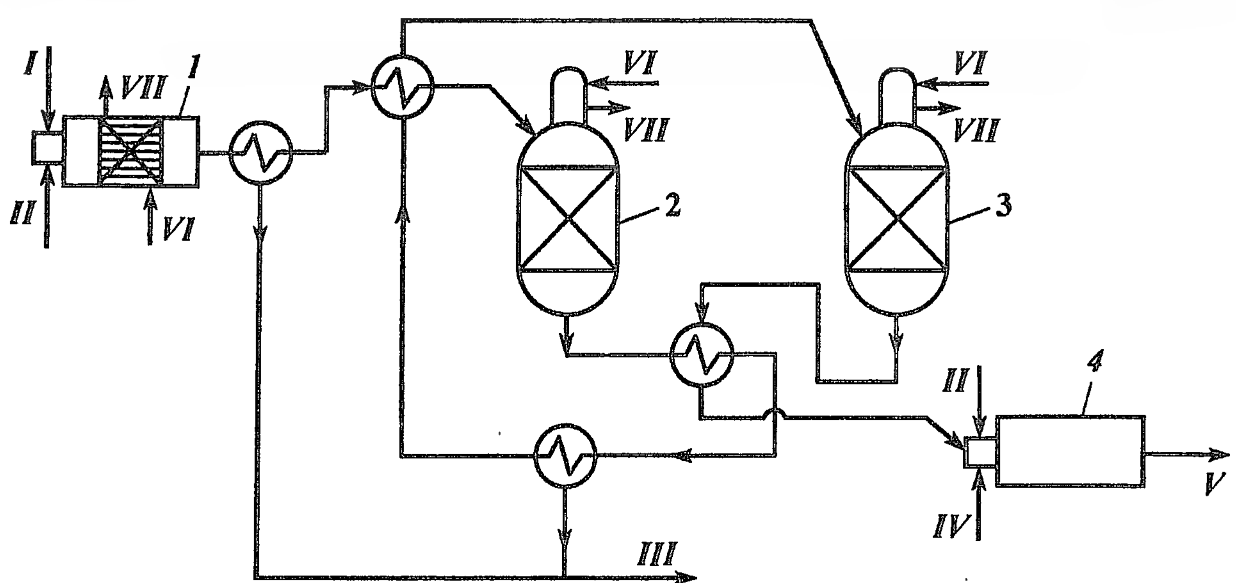
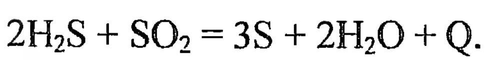


Рис. 3.6. Принципиальная схема процесса "Клинсалф":
1 – реактор-генератор; *2*, *3* – реакторы; *4* – печь дожига;
п о т о к и: *I* – сероводород; *II* – воздух; *III* – жидкая сера; *IV* – природный газ; *V* – отходящий дымовой газ; *VI* – охлаждающая вода; *VII* – водяной пар

Особенностью этого процесса являются каталитические реакторы второй и третьей ступеней (реакторы *2* и *3* на рис. 3.6), в которых по оси встроен парогенератор, позволяющий в слое катализатора поддерживать температуру, близкую к 120 °С (110–115 °С). Корпус *1* этого парогенератора (см. рис. 3.7) имеет систему змеевиков *3*, в которых испаряется вода, подачей которой регулируется температура в слое катализатора. В результате удается довести конверсию сероводорода почти до 100 % и существенно понизить выброс оксидов серы с хвостовым газом.

Процесс позволяет во второй ступени извлечь 94–95 % серы, а в третьей ступени – 99,8 % за счет нового типа реакторов. Сущность метода заключается в строгом поддержании температуры в слое катализатора в реакторе, регулируемой отводом тепла. При этом достигается максимальная селективность реакции по сере:



$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O + Q.$$

Реактор третьей ступени работает при температуре ниже точки затвердевания серы (ТЗС), т.е. при температуре около 100 °С, и при этом конверсия составляет около 100 %

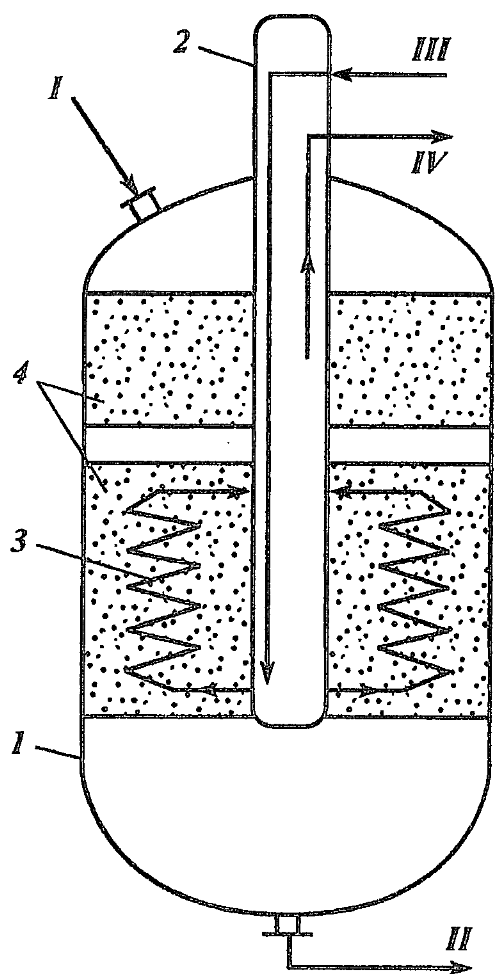


Рис. 3.7. Схема реактора установки "Клинсалф":
1 – корпус; *2* – коллектор охладителя; *3* – змеевики; *4* – катализатор;
п о т о к и: *I* – вход газа; *II* – выход газа; *III* – охлаждающая вода; *IV* – водяной пар

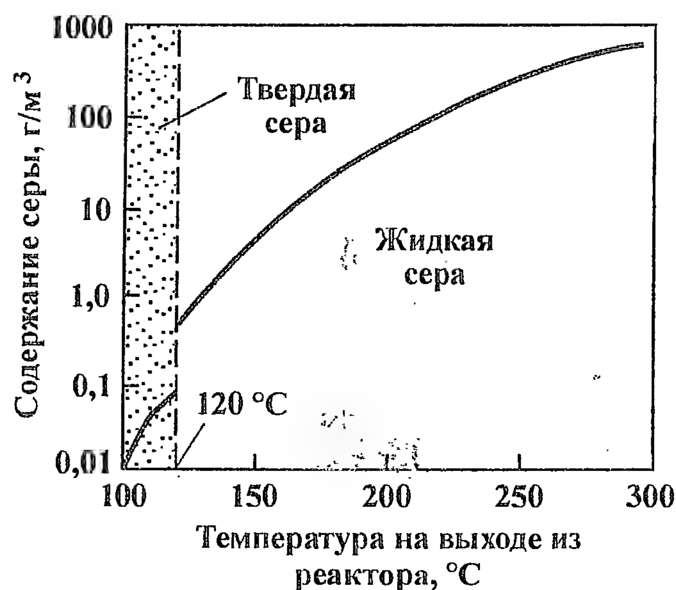


Рис. 3.8. Содержание серы в газе на выходе из реактора в зависимости от температуры

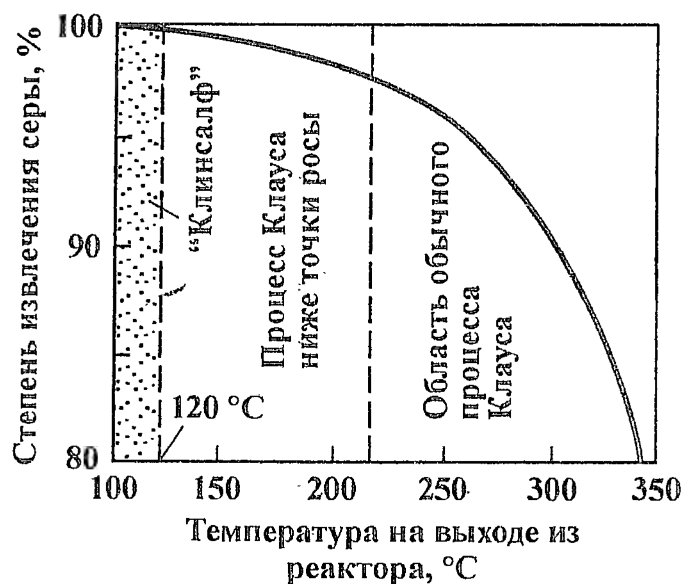


Рис. 3.9. Степень извлечения серы в зависимости от температуры на выходе из реактора в различных процессах

(рис. 3.8 и 3.9). Но при этом сера в полутвердом состоянии налипает на катализатор и поэтому реактор третьей ступени периодически переключают на более горячий газ из реактора второй ступени, серу с катализатора смывают и затем вновь работают по прежней схеме (эту операцию проделывают 1 раз в сутки).

По степени извлечения серы (99,8 %) процесс аналогичен комбинированному процессу "Клаус-СКОТ", но значительно дешевле по капитальным (примерно в 1,5 раза) и по эксплуатационным затратам.

Извлечение сероводородных газов раствором ДЭА и получение серы из него методом Клауса целесообразно, если в газе содержание сероводорода не ниже 10 тыс. т/год.

Для малосернистых газов, содержащих 3–5 тыс. т/год сероводорода, применяют абсорбционно-окислительные процессы, катализатором в которых является Триалон-Б. Это комплексное соединение хлорного железа с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Селективность по сере такого процесса 95 %.

Во Всероссийском научно-исследовательском институте углеводородного сырья (ВНИИ УС) разработан процесс "ВНИИ УС-2", в котором использован катализатор КТК.

Процесс внедрен на очистке попутного газа, содержащего 3 % (об.) сероводорода, 2,7 % (об.) CO_2, с расходом этого газа 500 нм^3/ч.

В абсорбере поглощается до 98 % сероводорода и частично меркаптаны. Насыщенный раствор КТК через теплообменник идет в регенератор, где продуваемым снизу воздухом КТК регенерируется, а сероводород превращается в серную пену, от которой сера отфильтровывается. Характеристики этого процесса:

Остаточное содержание сероводорода в газе, мг/м^3, не более	20
Выход серы, %	97–98 (плавится в автоклаве)
Расход КТК, г на 1000 нм^3 газа	Примерно 100–120
Побочные продукты	Тиосульфат и сульфат натрия

3.1.3. ГЛУБОКАЯ ОСУШКА ГАЗА

Газ в пластовых условиях насыщен парами воды до равновесного состояния. Количество паров воды зависит от температуры, давления и состава газа:

- чем выше температура, тем больше количество влаги в газе;
- чем выше давление, тем меньше в газе влаги;
- чем больше в газе тяжелых углеводородов, тем меньше паров воды содержится в нем в равновесном состоянии;
- присутствие в газе сероводорода и углекислоты способствует росту количества паров воды;
- присутствие в газе азота способствует уменьшению содержания паров воды.

Поэтому с момента выхода газа из скважины по всем стадиям его промысловой подготовки содержание влаги в газе меняется.

Влагосодержанием газа называют количество паров воды (в г/м^3) в состоянии их насыщения при данных температуре и давлении.

Абсолютная влажность газа – это фактическое содержание паров воды (в г/м^3). Численно эта величина при 16,5 °С равна парциальному давлению паров воды в газе, выраженному в мм рт. ст.

Относительная влажность газа – это отношение абсолютной влажности к влагосодержанию (в процентах).

Точка росы – это температура, при которой при данном давлении содержание влаги в газе достигает насыщенного состояния, и начинает выпадать капельная влага. Чем глубже осушен газ от влаги, тем ниже точка росы; обычно она составляет от минус 20 до минус 70 °С.

На рис. 3.10 показан график зависимости влагосодержания газа от температуры насыщения водяных паров в области давлений от 0,1 до 8,0 МПа (для бессернистого природного газа с относительной плотностью по воздуху $d_{отн}$ = 0,6 и при контакте газа с дистиллированной водой). При относительной плотности выше 0,6 найденное по основному графику влагосодержание умножается на коэффициент K_d, который определяют в зависимости от температуры по верхнему вспомогательному графику. При контакте газа с засоленной водой (например, пластовой) влагосодержание находят умножением полученного значения влагосодержания на коэффициент K_c, взятый по кривой нижнего вспомогательного графика.

Присутствие влаги в природном газе вызывает большие осложнения в аппаратах и коммуникациях подготовки и транспортировки газа из-за образования гидратов, создающих иногда аварийные ситуации. Особенно это важно в тех случаях, когда переработка газа (например, отбензинивание) ведется при низких температурах, при которых точка росы должна быть также очень низкой.

Существует четыре способа осушки:

- осушка охлаждением, так как снижение температуры при постоянном давлении снижает влагосодержание;
- абсорбционная осушка, т.е. поглощение влаги абсорбентом;

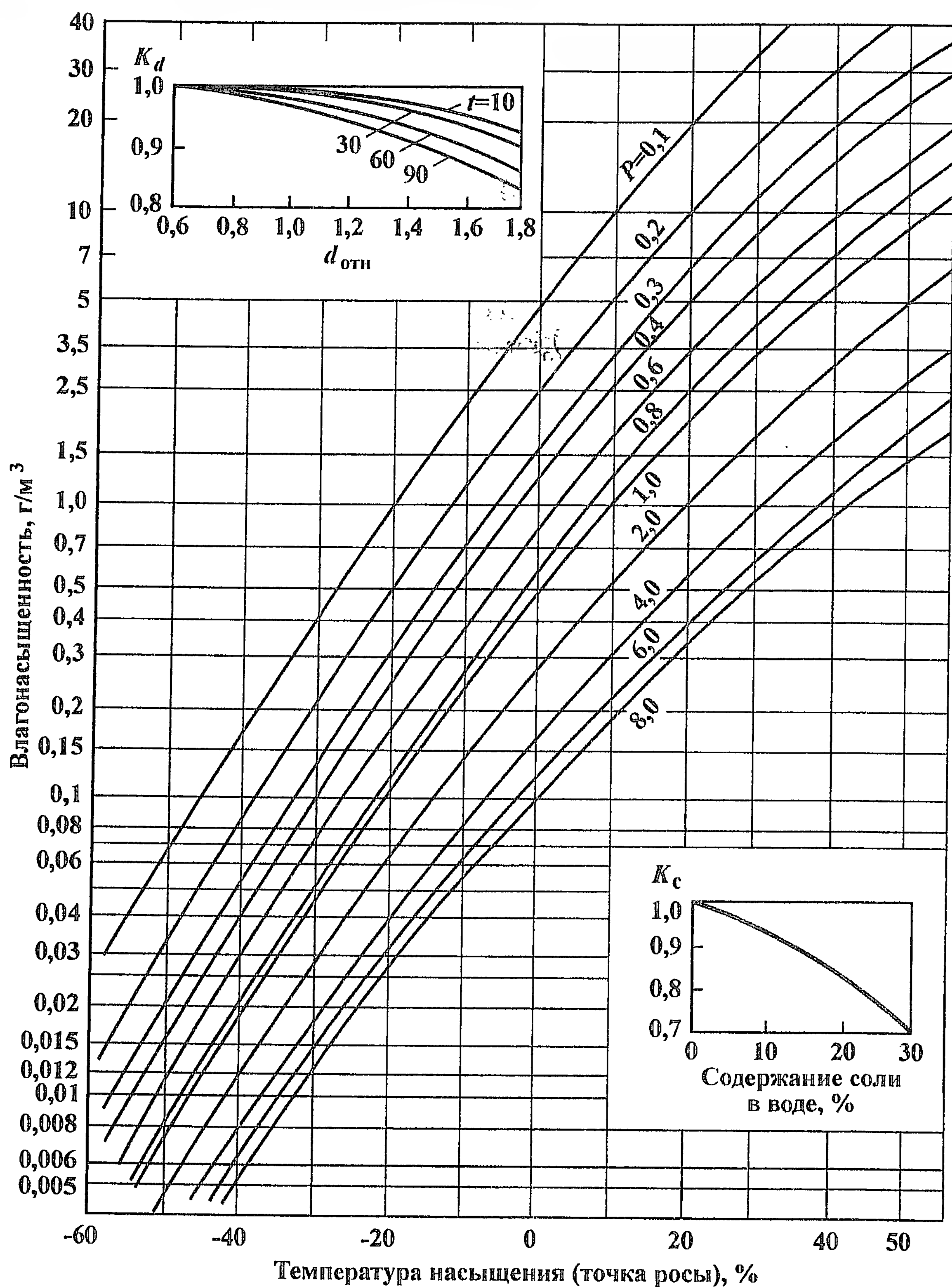


Рис. 3.10. График для нахождения влагосодержания углеводородных газов.
Цифры на кривых влагосодержания – давление газа в МПа, на кривых верхнего графика – температура в °С. Пояснения – см. текст

- адсорбционная осушка;
- осушка комбинированием указанных выше способов

Осушка охлаждением основана на том, что если при постоянном давлении охлаждать газ, то избыточная влага будет конденсироваться, а точка росы – со-

ответственно снижаться. Если, например, газ при давлении 5 МПа охлаждается от +20 до –20 °С, то содержание влаги в нем снижается примерно от 0,3 г/м^3 до 0,04 г/м^3, т.е. почти в 10 раз. При таком способе осушки нижний предел охлаждения газа ограничивают обычно условиями образования гидратов или же используют ингибиторы. Самостоятельного применения такой способ осушки не нашел; он применяется обычно в комбинации с другими способами.

Абсорбционная осушка газа основана на использовании влагопоглощающих абсорбентов – диэтиленгликоля (ДЭГ) или триэтиленгликоля (ТЭГ).

Частичная осушка газа происходит в ряде процессов очистки его от сернистых соединений (например, в процессе "Селексол"). Для глубокой же осушки используют процессы поглощения влаги гликолями.

Принципиальная схема абсорбционной осушки газа аналогична приведенной на рис. 3.2, но в качестве поглотителя в ней используют ДЭГ или ТЭГ.

В абсорбере газ на тарелках противотоком контактирует с гликолем, который подается в абсорбер с температурой 30–40 °С. Давление в абсорбере не более 10–12 МПа. Сверху абсорбера осушенный газ направляют в магистраль, а насыщенный влагой гликоль через выветриватель (для отдува поглощенных углеводородов) и через систему подогревателей поступает в десорбер. В последнем за счет более низкого давления (0,2–0,3 МПа) и подвода тепла через ребойлер поглощенная влага испаряется и затем отводится через верх десорбера, а сконцентрированный до 95–97 % гликоль направляется снова на абсорбцию (после охлаждения).

Глубина осушки газа от влаги существенно зависит от концентрации гликоля на входе в абсорбер, однако термическая десорбция воды не позволяет достичь концентрации гликоля выше 97 % из-за того, что при температурах 164 °С (ДЭГ) и 206 °С (ТЭГ) гликоли начинают разлагаться. При концентрации гликоля 96–97 % точка росы газа после осушки снижается не более чем на 30 °С (это депрессия точки росы). Если же концентрация гликоля на входе в абсорбер составляет 99 %, то депрессия точки росы возрастает до 40 °С. Такая депрессия точки росы оказывается в ряде случаев (низкотемпературная переработка газа) также недостаточной, и поэтому для углубления осушки газа используют вакуумную десорбцию влаги из гликоля (при давлении 0,06–0,08 МПа и температуре около 200 °С). Концентрация регенерированного гликоля в этом случае повышается до 99,5 %, а депрессия точки росы возрастает до 50–70 °С.

Максимально возможной депрессии точки росы газа (80–90 °С) можно достичь, используя двухступенчатую осушку. В этом случае установка имеет две системы абсорбции и десорбции. На первой ступени газ грубо осушается гликолем концентрацией 96–97 %, а затем поступает в абсорбер второй ступени, где гликолем концентрации 99,5–99,6 % глубоко доосушается. Соответственно, в десорбере первой ступени влага десорбируется при давлении, близком к атмосферному, а на второй ступени – под вакуумом или с вводом в десорбер отпарного агента.

Экономически важным параметром процесса осушки является *кратность абсорбента*, т.е. количество гликоля, циркулирующее в системе, на 1 кг извлекаемой влаги.

Таблица 3.6. Свойства адсорбентов

Показатели	Бокситы	Силикагели	Цеолиты
Размеры гранул, мм	–	2,5–4,0	1,5–3,5
Насыпная плотность, кг/м^3	690–960	400–770	480–800
Средний диаметр пор, нм	8–40	3–15	0,3–1,0
Удельная поверхность пор, м^2/г	30–140	200–600	500–800
Адсорбционная емкость по воде, г/г	0,04–0,15	0,14–1,0	0,2–0,65
Теплота адсорбции, кДж/кг воды	4187	4187	4187

На большинстве установок, использующих ТЭГ, кратность составляет 10–35 л/кг влаги. На установках двухступенчатой глубокой осушки с депрессией точки росы до 90 °С кратность возрастает до 70 л/кг.

Общее количество циркулирующего в системе гликоля ($V_{гл}$, м^3/ч) определяется из уравнения:

$$V_{гл} = V \Delta W q,$$

где V – количество осушенного газа, м^3/ч; ΔW – извлекаемое из газа количество влаги, кг/м^3; q – кратность абсорбента, кг/кг.

Адсорбционная осушка состоит в избирательном поглощении поверхностью пор твердого адсорбента молекул воды с последующим извлечением их из пор внешними воздействиями (повышением температуры адсорбента или снижением давления среды).

Адсорбционная осушка позволяет достичь депрессии точки росы до 100 °С (точка росы до минус 90 °С). В качестве адсорбента используют бокситы (оксид алюминия), силикагели и синтетические цеолиты. Их адсорбционная емкость существенно зависит от размера пор и, соответственно, удельной поверхности последних. Некоторые свойства адсорбентов приведены в табл. 3.6.

Полный цикл работы одного аппарата состоит из следующих четырех периодов: адсорбция, нагрев адсорбента, десорбция и охлаждение адсорбента.

При адсорбционной осушке наличие в газе углеводородов от бутанов и выше осложняет процесс, потому что эти углеводороды поглощаются в стадии адсорбции на выходной части слоя адсорбента и при десорбции воды при высокой температуре склонны к образованию коксовых отложений в порах адсорбента. Постепенное закоксовывание адсорбента ведет к снижению его адсорбционной емкости, поэтому требуется периодически регенерировать адсорбент, т.е. выжигать из его пор кокс.

При осушке газов, содержащих кислые компоненты, наиболее надежными в работе являются цеолиты.

3.1.4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

К основным технологическим методам извлечения тяжелых углеводородов относятся:

- абсорбционное извлечение (масляная абсорбция);
- низкотемпературная сепарация;

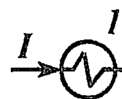


Рис. 3.11. Принципиальная схема процесса масляной абсорбции:
1, *2* – охладители газа; *3* – сепаратор; *4* – абсорбер; *5* – абсорбционно-отпарная колонна; *6* – десорбер; *7* – холодильники; *8* – ребойлеры; *9* – теплообменники;
п о т о к и: *I* – исходный газ; *II* – очищенный газ; *III* – газ деэтанизации; *IV* – ШФЛУ; *V* – насыщенный абсорбент; *VI* – регенерированный абсорбент

- низкотемпературная конденсация.

Выбор того или иного способа извлечения тяжелых углеводородов (отбензинивания газа) определяется многими факторами, но в конечном итоге – сроками окупаемости затрат на добычу и переработку газа.

Абсорбционное извлечение – один из старейших (с 1913 г.) методов. В качестве абсорбента в нем используют обычно керосиновую или дизельную фракцию нефти. Газовики называют ее "маслом", и поэтому установки получили название маслоабсорбционных (МА). Принципиальная схема процесса масляной абсорбции показана на рис. 3.11.

Установка включает в себя три колонны: абсорбер, абсорбционно-отпарную колонну (АОК) и десорбер. Из сепаратора *3* газ поступает в абсорбер *4*, где из него извлекается абсорбентом (*VI*) основная масса тяжелых углеводородов. Насыщенный этими углеводородами абсорбент через теплообменник *9* поступает в абсорбционно-отпарную колонну (АОК) *5*, куда ниже ввода абсорбента поступает жидкая фаза из сепаратора *3*. На верх АОК подается регенерированный абсорбент и из абсорбента, поступающего снизу абсорбера *4*, удаляются легкие углеводороды (метан, этан) и поглощаются абсорбентом углеводороды от пропана и выше. Полностью насыщенный абсорбент выходит снизу АОК, нагревается в теплообменнике *9* и поступает в десорбер *6*, где от него отгоняется ректификацией ШЛФУ (*IV*), а регенерированный абсорбент возвращается в колонны *4* и *5*.

Режим работы аппаратов:

Параметры	Абсорбер	АОК	Десорбер
Температура низа, °С	10–15	115–130	226–230
Температура верха, °С	0–5	0–5	80–85
Давление, МПа	3,5	1,7	1,1–1,4

Конечные продукты получаются следующих составов (в %):

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Исходный газ	84,19	3,57	5,98	3,34	1,18	0,51
Очищенный газ	94,03	3,41	1,52	–	–	0,01
ШЛФУ	–	0,80	38,76	35,80	14,84	9,80

Низкотемпературная сепарация (НТС) состоит в однократной конденсации углеводородов при понижении температуры газа до минус 25 – минус 30 °С, за счет его дросселирования (эффект Джоуля – Томсона). Вместо дросселирования через клапан (изоэнтальпийный процесс) может быть использовано расширение газа в турбодетандере (изоэнтропийный процесс), что позволяет более эффективно использовать перепад давления газа.

Степень конденсации каждого углеводорода (отношение количества сконденсированного к общему его содержанию в газе, в процентах) зависит от температуры и давления (табл. 3.7, для давления 3,5 МПа).

Из табл. 3.7 видно, что только при температуре –40 °С достигается почти полная конденсация бутанов и пентанов. Этан и пропан при этом конденсируются лишь на 51 и 79 %.

В связи с тем что процесс НТС протекает при низких температурах, в поток газа вводят ингибитор гидратообразования, чтобы предотвратить образование гидратов – твердых, снегообразных комплексных соединений легких углеводородов с водой, способных забить газовые коммуникации и арматуру. В качестве ингибитора используют метанол или гликоли.

Извлечение углеводородов из газа процессом НТС в значительной мере определяется составом исходного газа (например, выражаемым средней молярной температурой его кипения), что следует из данных табл. 3.8 на примере степени конденсации *н*-пентана.

Таблица 3.7. Зависимость степени конденсации от температуры и давления

Компоненты	Содержание в исходном газе, % (мол.)	Степень конденсации (в %) при температуре (в °С)				
		0	–10	–20	–30	–40
Метан	67,75	0,2	0,8	2,7	7,0	14
Этан	27,09	1,3	4,0	13,0	31,0	51
Пропан	3,85	9,0	12,0	34,0	61,0	79
Бутаны	0,45	22,0	30,0	63,0	84,0	93
Пентаны	0,16	47,0	55,0	83,0	94,0	98
CO_2	0,70	4,0	4,8	6,1	15,0	30

Таблица 3.8. Связь температуры сепарации и степени извлечения *н*-пентана

Температура сепарации, °С	Степень извлечения $н$-C_5 (в %) при средней молярной температуре кипения газа (в °С)					
	–100	–116	–132	–140	–148	–156
–10	96	93	89	83	70	49
–20	97	95	92	88	78	56
–30	98	97	95	91	82	63
–40	99	98	97	94	87	70

Из приведенных в табл. 3.8 данных следует, что для поддержания нужного уровня извлечения жидких углеводородов из все более облегчающегося по составу газа (по мере выработки его месторождения) нужно понижать температуру сепарации, что сделать крайне трудно из-за одновременного снижения пластового давления. В этом заключается один из крупных недостатков процесса НТС, несмотря на его технологическую простоту. Поэтому в большинстве случаев процесс НТС заменен процессом НТК, отличающимся более низкими температурами охлаждения газа (минус 90 – минус 120 °С).

Процесс низкотемпературной конденсации (НТК) начал развиваться в 60-е годы, когда возрос спрос на этан – один из основных мономеров в ассортименте

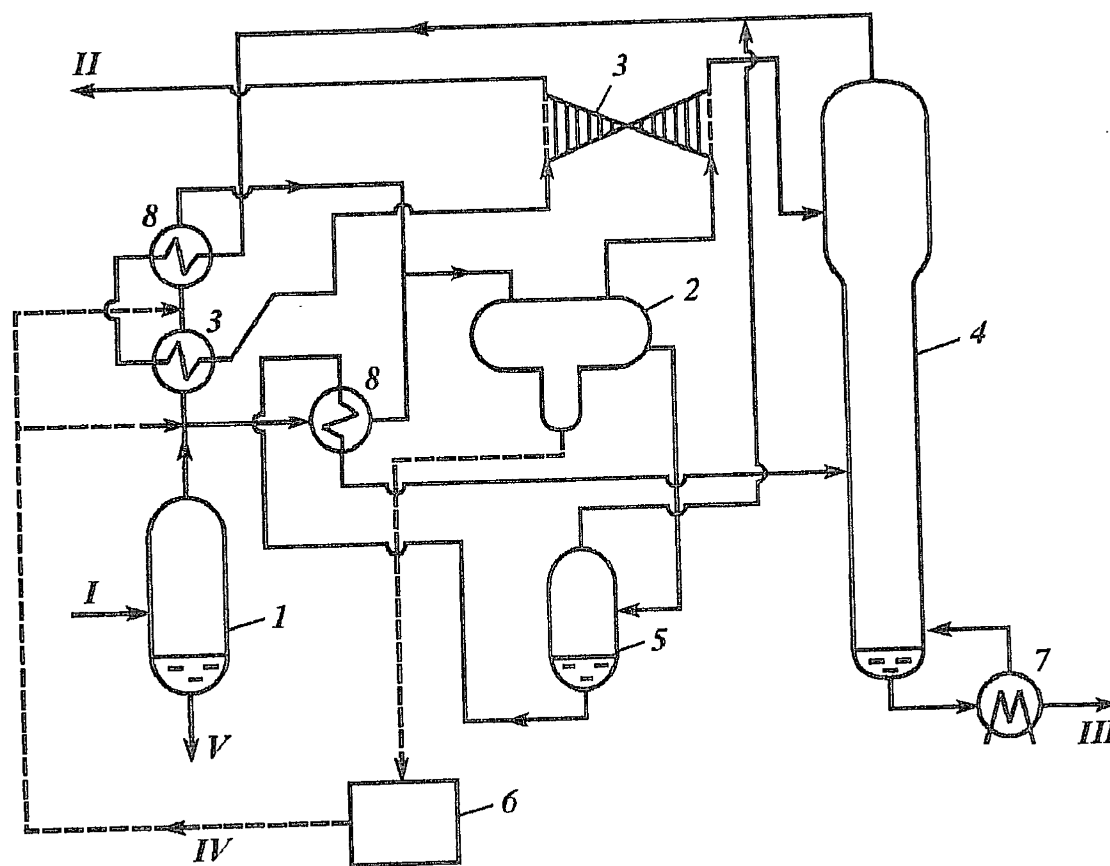


Рис. 3.12. Принципиальная схема процесса НТК:
1, *2* – сепараторы 1-й и 2-й ступеней; *3* – турбодетандер; *4* – ректификационная колонна; *5* – выветриватель конденсата; *6* – блок регенерации ингибитора гидратообразования; *7* – ребойлер; *8* – теплообменники;
п о т о к и: *I* – исходный газ; *II* – отсепарированный газ; *III* – ШФЛУ; *IV* – ингибитор гидратообразования; *V* – конденсат сырого газа

сырьевых ресурсов нефтехимии. Это потребовало перейти на низкие температуры охлаждения газа, с тем чтобы увеличить степень извлечения из него этана (и соответственно – более тяжелых углеводородов). Это, в свою очередь, потребовало наряду с эффектом дросселирования применять искусственное охлаждение с использованием пропанового холода (для охлаждения до –70 °С) или каскадного холодильного пропан-этанового цикла, с помощью которого стало возможным извлечь из газа 85–87 % этана, и почти полностью (99 %) – пропан и 100 % всех остальных углеводородов.

Для производства искусственного холода используют обычно компрессорные холодильные машины, хладоагентом в которых являются пропан, этан или фреон, а также турбодетандеры, в которых энергия расширяющегося газа рекуперируется для производства холода.

Принципиальная схема типичной установки НТК с турбодетандером показана на рис. 3.12.

Предварительно осушенный газ *I* захолаживается в рекуперативных теплообменниках 8 и после отделения от него в сепараторе *2* сконденсированных углеводородов через турбодетандер *3* поступает в разделительную колонну *4*. В нее же после одного из теплообменников поступает смесь сконденсированных углеводородов из сепаратора *2*. Снизу колонны отбирают смесь сконденсированных углеводородов от этана и выше, а деэтанизированный газ сверху колонны, пройдя теплообменники *8*, сжимается в турбодетандере энергией расширяющегося газа из сепаратора *2* и направляется потребителю. Смесь углеводородов *III* (ШФЛУ) направляется на газофракционирующую установку, где от нее отбираются этановая фракция [содержание этана 87–90 % (мол.)] и фракции остальных, более тяжелых углеводородов.

3.1.5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЕЛИЯ

Получают гелий из отбензиненных природных газов, содержащих его в количестве не менее 0,3 % (об.) [обычно 0,5–1,5 % (об.)].

Сущность технологии – глубокое охлаждение газа (температура кипения гелия – минус 268,94 °С) с последующей конденсацией, сепарацией и ректификацией и получением концентрата гелия. На следующей стадии концентрат гелия очищают.

Криогенный способ получения гелия основан на охлаждении газа до минус 190 °С и выделении из него концентрата, содержащего 85 % (об.) гелия.

Гелиевый концентрат такой чистоты обогащают с использованием еще более глубокого охлаждения; для этого:

- его очищают от водорода (каталитическим гидрированием);
- осушают активным оксидом алюминия от влаги, образованной водородом;
- сжимают до 20 МПа, охлаждают до минус 207 °С и сепарируют в две ступени;
- отделяют газовую фазу, содержащую до 99,5 % (об.) гелия;

- доочищают такой газ активированным углем, охлажденным жидким азотом, и получают гелий чистотой 99,98 % (об.).

Очищенный от гелия природный газ сжимается до 10 МПа и по магистральному газопроводу транспортируется к местам потребления, где используется как бытовое и промышленное топливо для котлов и печей, как моторное топливо (СПГ – сжатый природный газ) в сжатом виде, как сырье для производства водорода и для нужд нефтехимии (см. раздел 2.2.1).

3.1.6. СТАБИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

В общем случае газовыми конденсатами являются как смесь тяжелых углеводородов (ШФЛУ), выделяемая из газа перед его отправкой в магистральные газопроводы, так и жидкая смесь тяжелых углеводородов, выносимая газом из скважин в капельном виде и отделяемая от газа механически на первых же ступенях сепарации.

Первый из упомянутых конденсатов, называемый иногда газовым бензином, содержит смесь углеводородов от этана до гексана с небольшой примесью гептана и октана и обычно перерабатывается на газофракционирующих установках (ГФУ) с получением отдельных углеводородов как сырья для нефтехимии. В частности, возможен следующий вариант его переработки: выделение этановой фракции для производства этилена; пропан-бутановой фракции, используемой как сжиженный бытовой газ или моторное топливо; пентана для производства растворителей или получения уксусной кислоты; смеси углеводородов от гексана и выше, направляемой на производство ароматических углеводородов каталитическим риформингом.

Иногда выделяется отдельно пропан и бутан, направляемый на дегидрирование и производство каучуков.

Сырой газовый конденсат, выносимый газом в виде капельной жидкости из скважины (10–500 г/нм^3), по своему составу более тяжелый и содержит углеводороды от этана (в малых количествах) до додекана (C_{20}) и выше. Технология переработки конденсата включает процессы, аналогичные нефтепереработке (см. рис. 3.1).

3.2. ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ ГАЗОВ

Как следует из классификации газов (см. гл. 2), вторичные газы получают в процессах термохимической переработки нефти или угля. Насыщенный углеводородный газ получают в следующих технологических процессах:

- первичная перегонка нефти;
- каталитический риформинг бензина;
- изомеризация легкой бензиновой (пентан-гексановой) фракции;
- гидроочистка светлых дистиллятов и вакуумного газойля;
- гидроизомеризация керосиновой фракции;
- гидродеароматизация реактивных топлив;
- гидродеметаллизация нефтяных остатков;
- гидроочистка масел.

Все эти процессы дают газ, содержащий углеводороды от метана (C_1) до пентана (C_5) с небольшой примесью гексана; газ собирается и направляется для переработки на газофракционирующую установку (ГФУ).

Установка ГФУ обычно разделяет поступающий на нее газ на следующие фракции:

- сухой газ (C_1–C_2);
- пропановую фракцию (чистотой 90–94 % по пропану);
- бутановую фракцию, представляющую собой сумму *н*-бутана и изобутана (чистотой 92–96 % по этой сумме);
- остаточную пентан-гексановую фракцию (C_5), содержащую *н*-пентан и *н*-гексан с изомерами.

Установка ГФУ показана на рис. 3.13 [8].

Сырье с установки каталитического риформинга (*I*) и сырье с других установок завода (установки изомеризации, установок гидроочистки керосина, дизельного топлива и вакуумного газойля; установок гидроизомеризации керосина и гидродеароматизации дизельной фракции) (*II*) поступает в сепарационную емкость Е-1. Паровая фаза из этой емкости охлаждается в холодильнике Х-1 и поступает в емкость Е-2, из которой обе фазы направляются в абсорбционную колонну (АК) на разные ее уровни. Далее производится обычное ректификационное разделение на фракции C_1–C_2, C_3, C_4 и C_{5+}.

Материальный баланс процесса для одного из проектируемых заводов приведен в табл. 3.9.

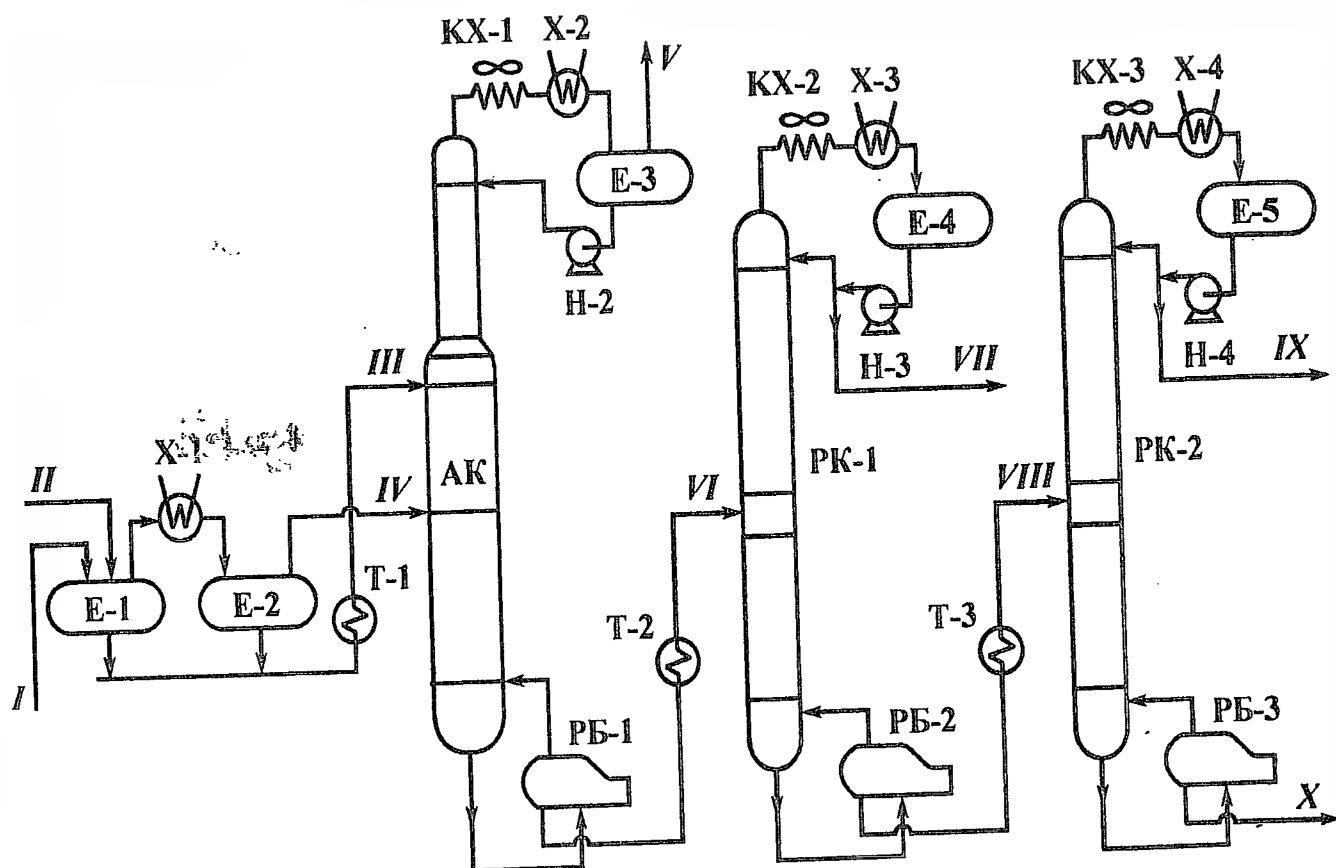


Рис. 3.13. Схема газофракционирующей установки:
АК – абсорбционная колонна; РК-1 и РК-2 – пропановая и бутановая колонны; Е – емкости; РБ – ребойлеры; Т – теплообменники; КХ – конденсаторы-холодильники; Х – холодильники; Н – насосы; потоки: *I* – фракция C_1–C_5 с установки риформинга; *II* – фракция C_1–C_5 с остальных установок; *III* – жидкая часть сырья; *IV* – газообразная часть сырья; *V* – сухой газ C_1–C_2; *VI* – фракция C_3–C_5; *VII* – пропановая фракция; *VIII* – фракция C_4–C_5; *IX* – бутановая фракция; *X* – фракция C_{5+}

Таблица 3.9. Материальный баланс ГФУ

Компоненты	%	Тыс. т/год
Взято:		
газ каталитического риформинга	52,4	120
газ установки изомеризации	15,73	36
газ гидроочистки керосина	4,37	10
газ гидроочистки дизельного топлива	4,37	10
газ гидроочистки вакуумного газойля	4,37	10
газ гидроизомеризации керосина	4,37	10
газ гидродеароматизации реактивных топлив	3,93	9
газ депарафинизации дизельного топлива	3,04	7
газ гидродоочистки дистиллятного масла	3,93	9
газ гидродоочистки остаточного масла	3,44	8
Итого	100,0	229
Получено:		
газ сухой (C_1–C_2)	24,02	55
пропановая фракция (C_3)	24,02	55
бутановая фракция (C_4)	28,38	65
пентановая фракция и выше (C_{5+})	23,58	54
Итого	100,0	229

Сухой газ обычно используется на заводе как технологическое топливо, а иногда направляется на установку для производства водорода.

Пропановая и бутановая фракции используются как мономеры для нефтехимической промышленности, а чаще всего вовлекаются в смесь для получения сжиженного газа (пропан-бутановая смесь), используемого как моторное карбюраторное топливо или как бытовой газ.

Фракция C_{5+} применяется как легкий компонент низко- и среднеоктановых бензинов или направляется на изомеризацию для получения высокооктанового легкого компонента бензинов.

Изомеризация пентан-гексановой фракции. Сырьем для процесса изомеризации может быть:

- фракция C_{5+} с ГФУ (если она не вовлекается в бензин);
- фракция C_{5+} (ШФЛУ) из природного газа;
- головка НК-62 °С рафината каталитического риформинга (ароматического);
- головка НК-62 °С после вторичной перегонки бензина (прямогонного).

Все эти фракции являются концентратами *н*-алканов C_5 и C_6. Чем выше содержание суммы *н*-C_5 и *н*-C_6 в сырье, тем благоприятнее будет протекать процесс изомеризации.

Требования к сырью по вредным примесям:

серы – не более $1 \cdot 10^{-4}$ % (мас.) или 1 мкг/кг;

азота – не более $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ % (мас.);

влаги – не более $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ % (мас.).

К а т а л и з а т о р о м вначале являлся хлорид алюминия, промотированный соляной кислотой (реакция шла при 90–120 °С).

В 50-х годах начали использоваться бифункциональные металлнанесенные катализаторы – платина или палладий на оксиде алюминия (а с 70-х годов – на цеолитах).

В настоящее время используются 3 марки катализаторов:

- ИП-62, содержащий 0,5 % платины на оксиде алюминия и активированный фтором; работает при 380–450 °С;
- НИП-66, содержащий 0,6 % платины на оксиде алюминия и активированный хлором; работает при 150–180 °С, т.е. является низкотемпературным;
- ИЦК-2, содержащий 0,8 % палладия на цеолите СаУ и активированный хлором; работает при 250–320 °С.

П р и н ц и п и а л ь н а я с х е м а п р о ц е с с а основана на разделении сырья на концентраты *н*-пентана и *н*-гексана и сумму остальных углеводородов и последующей каталитической изомеризации *н*-алканов. По способу разделение сырья может осуществляться по двум вариантам: разделение ректификацией и разделение адсорбцией на цеолитах.

Принципиальная схема промышленной установки мощностью 150 тыс. т/год сырья (по *н*-пентану – 80–100 тыс. т/год) показана на рис. 3.14. Установка рабо-



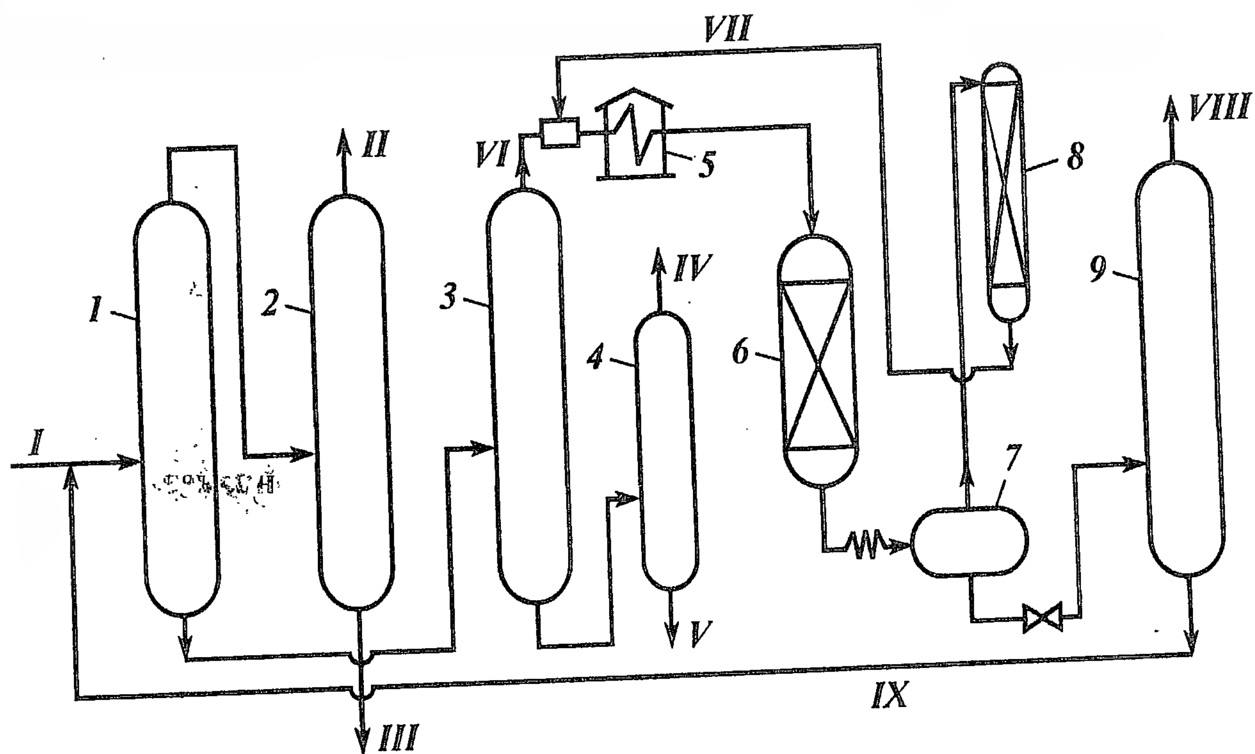


Рис. 3.14. Схема установки изомеризации пентан-гексановой фракции:
1–4 – ректификационные колонны; *5* – печь; *6* – реактор; *7* – сепаратор; *8* – адсорбер очистки ВСГ; *9* – стабилизационная колонна;
потоки: *I* – пентан-гексановая фракция; *II* – *н*-бутан; *III* – изопентан; *IV* – изогексаны; *V* – *н*-гексан; *VI* – концентрат *н*-пентана на реакцию; *VII* – ВСГ; *VIII* – газ и головка стабилизации; *IX* – стабильный изомеризат

тает по принципу ректификационного разделения, причем колонна *4* может отсутствовать и тогда гексаны выходят снизу колонны *3*.

Режим работы на катализаторе НИП-66:

- температура 150–180 °С (конверсия *н*-пентана 65 %), причем по мере коксования катализатора температура растет;
- давление 1,4–3,0 МПа в зависимости от типа катализатора (для основной реакции чем ниже давление, тем лучше, а высокое парциальное давление водорода нужно для подавления коксообразования);
- кратность циркуляции ВСГ обычно 900–1000 $нм^3/м^3$;
- объемная скорость подачи сырья 1,2–2,0 $ч^{-1}$, в зависимости от типа катализатора и температуры процесса;
- расход 100 %-го водорода 0,1–0,3 % от сырья.

Продуктами процесса являются стабильный изомеризат, головка стабилизации и углеводородный газ.

Выход стабильного изомеризата 80–85 % и он содержит сумму изомеров, *изо*-C_5 + *изо*-C_6 в количестве 50–60 %. Его октановое число ОЧи = 85÷87. Используется стабильный изомеризат как легкий компонент автомобильных бензинов, улучшающий их ДНП (давление насыщенных паров) и не снижающий октанового числа.

Головка стабилизации получается в количестве 15–18 % и используется как компонент для сырья ГФУ.

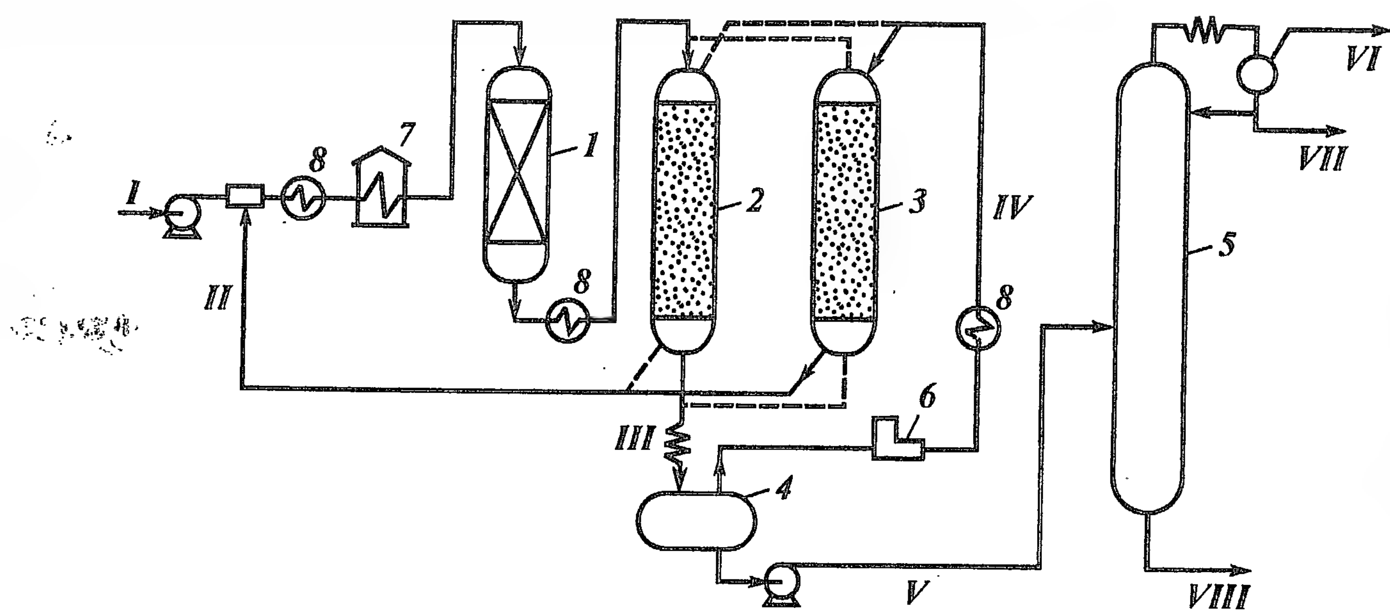


Рис. 3.15. Схема адсорбционного процесса изомеризации:
1 – реактор; *2*, *3* – адсорберы-десорберы; *4* – сепаратор; *5* – колонна стабилизации; *6* – водородный компрессор; *7* – печь; *8* – теплообменники;
п о т о к и: *I* – пентан-гексановая фракция; *II* – ВСГ в смеси с *н*-алканами; *III* – продукты реакции, очищенные от *н*-алканов; *IV* – ВСГ; *V* – жидкость на разделение; *VI* – углеводородный газ; *VII* – головка стабилизации; *VIII* – изопентан и выше

Выход углеводородного газа составляет 2–3 %, используется он как топливный газ.

Перспективы развития процесса невелики по сравнению с другими процессами, поскольку объемы производства изомеризата не могут расти из-за ограниченности числа потребителей, а также вследствие сдвига производства в область газов и дизельных топлив.

Прослеживается тенденция в направлении сочетания процессов адсорбции и изомеризации. В конце 1970-х годов в США появилась комбинированная установка, объединяющая адсорбцию ("Изосив") и изомеризацию, названная "Хайзомер". Такие установки действуют также в Японии, Германии и Швеции.

В бывшем СССР, в ГрозНИИ, в 1980-х годах разработан оригинальный комбинированный процесс адсорбции – изомеризации, схематически показанный на рис. 3.15. Его отличительная особенность заключается в том, что ВСГ у него является единым технологическим потоком как в изомеризации, так и в блоке адсорбции (десорбент).

Смесь ВСГ с *н*-алканами, нагретая в печи до 300–350 °С, проходит реактор изомеризации, охлаждается в регенеративном теплообменнике и поступает в адсорбер *2*, где цеолитом поглощаются непрореагировавшие *н*-алканы, а изосоединения конденсируются и идут на стабилизацию.

В адсорбере *3*, работающем в данный момент как десорбер, ранее поглощенные цеолитом *н*-алканы вытесняются подаваемым компрессором *6* и подогретым в теплообменнике *8* водородсодержащим газом и эта смесь поступает в печь на нагрев и затем в реактор.

На установке 3 или 5 адсорберов-десорберов, работающих попеременно, по мере заполнения емкости цеолита *н*-алканами.

Параметры работы установки следующие: цикл адсорбции длится 5 мин, цикл десорбции – 10 мин; давление – 3 МПа; кратность ВСГ – 3,5 моль/моль (900 нм^3/м^3); рабочая емкость цеолита за цикл – 0,9 %.

Стабильный изомеризат имеет ОЧи = 87 (с ТЭС ОЧи = 96) и содержание в нем *н*-алканов – не более 1,5 %.

3.3. ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГАЗОВ

Вторичные непредельные газы поступают вначале на абсорбционную газофракционирующую установку (АГФУ), где выделяются необходимые фракции.

Установка предназначена для разделения, главным образом, газа каталитического крекинга, содержащего непредельные углеводороды (в отличие от установки разделения предельных газов). Схема установки показана на рис. 3.16.

Газ, получаемый на установке каталитического крекинга, сжимается компрессором до 2,5–3,0 МПа и подается в каскад емкостей Е1–Е3, где охлаждаются паровые фазы (*II*) сначала в водяном (Х-1), а затем в аммиачном (ХА) холодильниках. Нагретая жидкая фаза (*III*) и холодная паровая подаются в первую колонну – фракционирующий абсорбер ФА, в котором отделяется сухой газ C_1–C_2 за счет подачи наверх абсорбента – фракции C_{5+}.

В колонне РК-1 сверху отделяется пропан-пропиленовая фракция (ППФ), а в колонне РК-2 – бутан-бутиленовая фракция (ББФ). Снизу колонны РК-2 выводится тяжелый остаток C_{5+} – пентан-амиленовая фракция (ПАФ), которая частично подается как абсорбент наверх колонны ФА, а остальная часть выводится как балансовый поток.

Параметры работы установки следующие:

	ФА	РК-1	РК-2
Температура верха, °С	25	65	70
Температура низа, °С	115	150	160
Давление наверху колонны, МПа	2,5	1,2	1,0

Материальный баланс АГФУ для одной из установок каталитического крекинга приведен в табл. 3.10.

В последние годы и фракцию C_{5+} стали использовать как сырье для нефтехимии, поэтому на АГФУ получают три целевых продукта – ППФ, ББФ и ПАФ.

ППФ используется для получения полимербензина, добавляется частично к ББФ при получении алкилбензина или направляется на пиролиз.

ББФ – основное сырье для алкилирования (получения алкилбензина), получения метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) и полиизобутилена (загустителя масел).

ПАФ – сырье для алкилирования амиленов и получения метил-*трет*-амилового эфира (МТАЭ).

Как следует из сказанного выше, все целевые фракции АГФУ используются для получения моторных топлив, но начнем с ББФ как более широко используемой и детально проработанной.

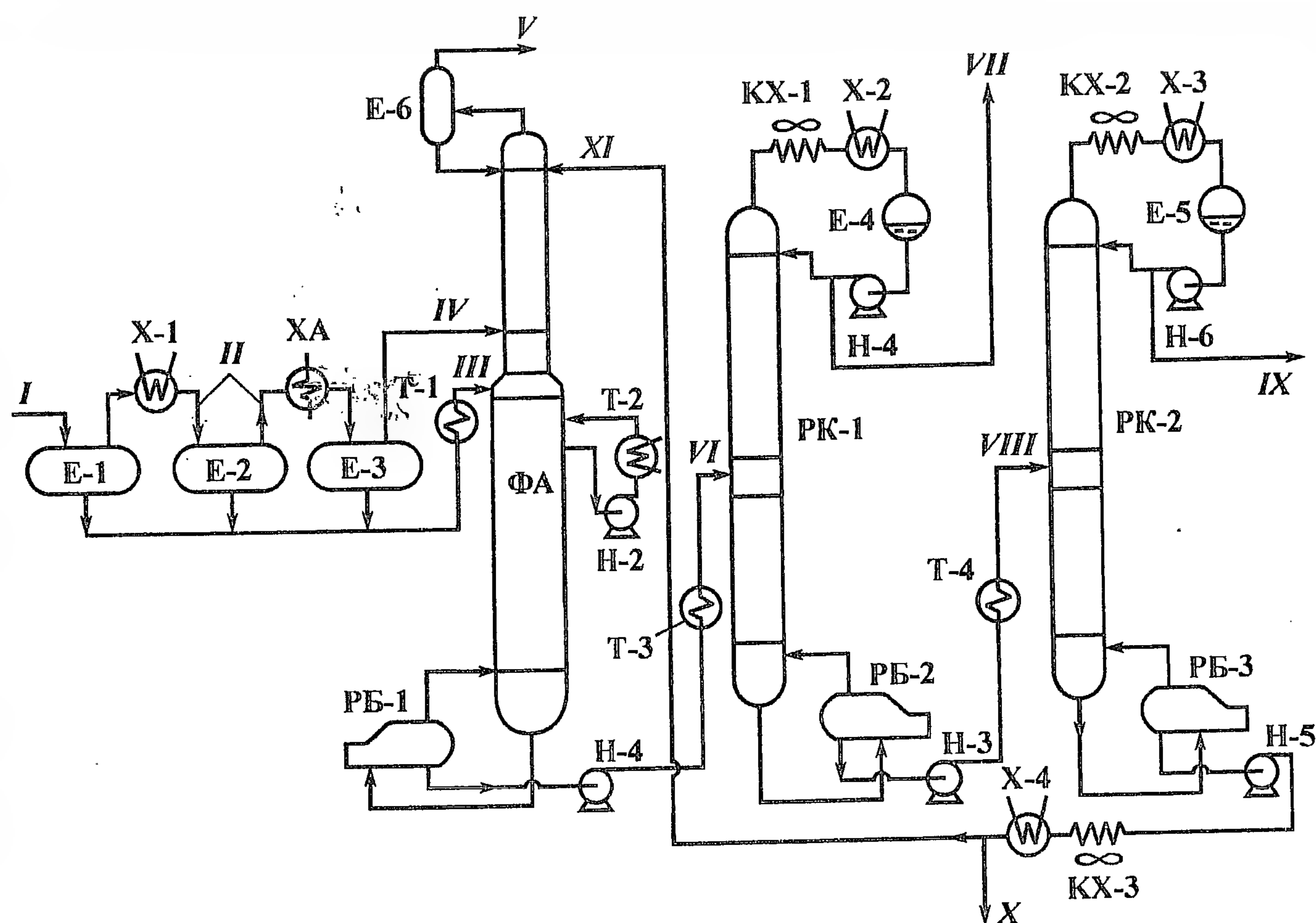


Рис. 3.16. Схема газофракционирующей установки непредельных газов:
ФА – фракционирующий абсорбер; РК-1 и РК-2 – ректификационные колонны; ХА – холодильник аммиачный; остальные обозначения – см. рис. 3.13;
п о т о к и: *I* – газ каталитического крекинга; *II* – паровые фазы из емкостей Е-1 и Е-2; *III* – жидкий остаток газа; *IV* – газовая фаза; *V* – сухой газ C_1–C_2; *VI* – деэтанизированный поток; *VII* – пропан-пропиленовая фракция; *VIII* – депропанизированный поток; *IX* – бутан-бутиленовая фракция; *X* – пентан-амиленовая фракция; *XI* – абсорбент фракционирующего абсорбера

В состав ББФ входят три непредельных углеводорода:

бутен-1 $CH_2 = CH — CH_2 — CH_3$

бутен-2 $CH_3 — CH = CH — CH_3$

изобутилен $CH_2 = \underset{|\atop CH_3}{C} — CH_3$

Таблица 3.10. Материальный баланс АГФУ

Компоненты	%	Тыс. т/год
Взято:		
газ каталитического крекинга	100	310
Получено:		
сухой газ C_1–C_2	29,03	90
ППФ	25,16	78
ББФ	32,26	100

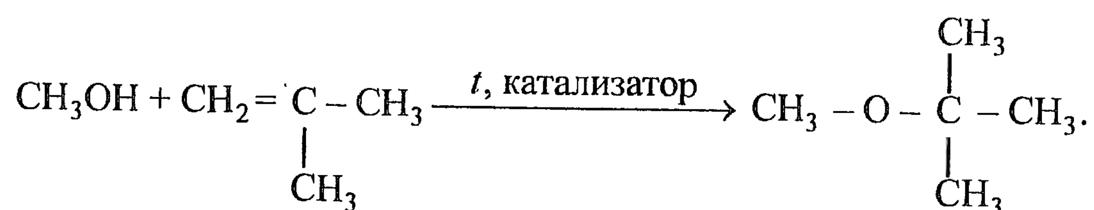
Продолжение табл. 3.10

Компоненты	%	Тыс. т/год
ПАФ потери	12,90 0,65	40 2
Итого	100,0	310

Из этих углеводородов бутен-1 и бутен-2 очень реакционноспособны в процессе алкилирования, а изобутилен менее реакционноспособен. Но изобутилен обладает высокой активностью в реакции получения МТБЭ, в которую бутен-1 и бутен-2, напротив, совершенно не вступают. Поэтому эти два процесса сочетают так, чтобы вначале использовать изобутилен (получить МТБЭ), а затем алкилировать более активное сырье, содержащее только бутены.

3.3.1. ПОЛУЧЕНИЕ МТБЭ

Метил-*трет*-бутиловый эфир – это продукт синтеза изобутилена с метанолом:



Сырьем может быть любая ББФ, содержащая более 15 % изобутилена, но не содержащая бутадиена. Бутен-1 и бутен-2 в этом синтезе – балласт.

Процесс разработан в 1973 г. фирмами "Снамроджетти" и "Аник". Первая промышленная установка мощностью 100 тыс. т/год была пущена в Италии в 1977 г.

В настоящее время во всем мире вырабатывается около 25 млн т/год МТБЭ (в том числе в США – 12 млн т/год), т.е. общее число установок составляет примерно 100.

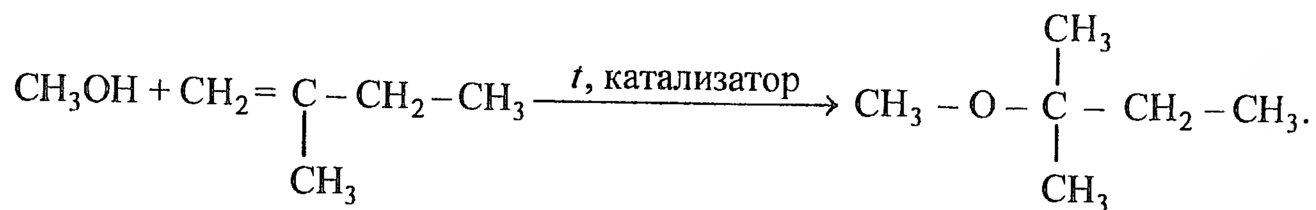
Технологическая схема процесса очень проста (рис. 3.17): компоненты сырья, нагретые в теплообменнике, проходят через реактор, где отводится избыточное тепло (реакция экзотермическая) и разделяются в двух колоннах.

В первой ректификационной колонне от реакционной смеси отделяется *н*-бутан и бутилены, идущие затем на алкилирование, а во второй – сверху готовый МТБЭ, а снизу избыток метанола, который возвращается в сырьевую смесь.

Катализатором служит ионообменная смола. Степень конверсии составляет 94 % (по изобутилену). Чистота получаемого МТБЭ – 99 %.

На 1 т МТБЭ расходуется 360 кг метанола и 690 кг 100 %-го изобутилена.

По той же схеме синтезируется МТАЭ.



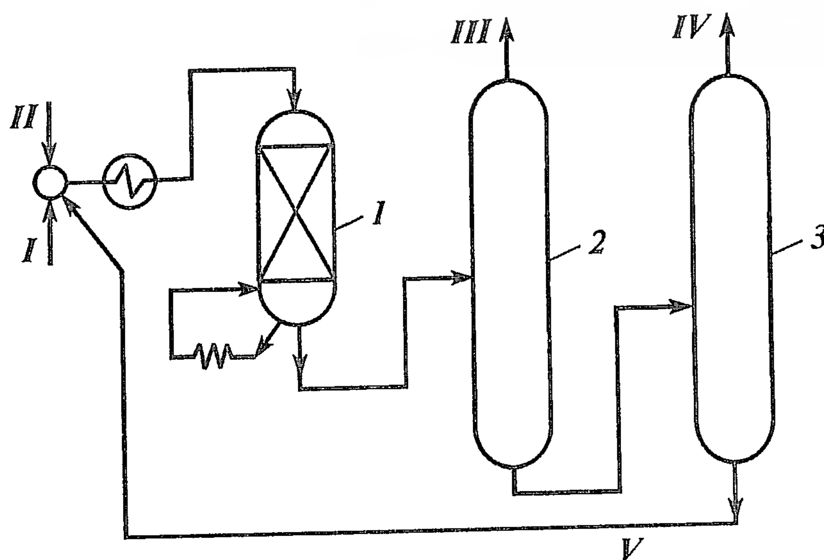


Рис. 3.17. Схема получения МТБЭ:
1 – реактор; *2*, *3* – ректификационные колонны;
п о т о к и: *I* – изобутилен; *II* – метанол; *III* – бутан и бутилены; *IV* – МТБЭ; *V* – рециркулят метанола

Показатели их качества:

	МТБЭ	МТАЭ
Температура кипения, °С	55	87
ОЧи/ОЧм	118/100	110/99
Теплота сгорания, МДж/кг	35,1	37

Теплота сгорания МТБЭ и МТАЭ меньше, чем у бензинов. МТБЭ и МТАЭ используются как высокооктановые добавки к бензинам, повышающие их ДНП (давление насыщенных паров) и улучшающие распределение октановых чисел по низкокипящим фракциям бензина каталитического риформинга (но при этом, конечно, снижается немного теплота сгорания бензина).

Оптимальный эффект дает добавка 11 % смеси МТБЭ и МТАЭ (1:1) к 89–90 % базового бензина с ОЧи/ОЧи = 85/91, после чего получается бензин Аи-93, однако теплота сгорания его снижается с 42,70 МДж/кг (без добавки) до 41,95 МДж/кг.

3.3.2. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ

Это процесс получения высокооктанового компонента бензина химическим синтезом изомеров C_8 на основе ББФ.

Процесс протекает с выделением тепла: фактический тепловой эффект (с учетом побочных реакций) составляет 85–90 кДж/моль прореагировавших олефинов.

В процессе протекают следующие реакции:

- основная – присоединение бутилена к изобутану с образованием 2,2,4-триметилпентана (при этом атом водорода изобутана замещается бутиленом);
- побочные – перенос водорода: две молекулы изобутана в присутствии пропилена дают изооктан и пропан (растет расход изобутана);

- деструктивное алкилирование: две молекулы изобутана и пропилен дают по одной молекуле изопентана и изогексана;
- полимеризация бутилена, возможная при недостатке изобутана и повышенной температуре; при этом растет расход дефицитного бутилена и образуются нежелательные продукты.

В результате протекания всех этих реакций в продуктах образуется пять основных углеводородов: триметилпентаны, диметилгексаны, легкая фракция C_4–C_6, тяжелая фракция C_9 и выше и растворенные в кислоте высокомолекулярные углеводороды (полимеры).

Требования к сырью процесса – максимальное содержание бутенов-1 и 2, главным образом вступающих в реакцию алкилирования и дающих 2,2,4-триметилпентан.

Наиболее целесообразным сырьем процесса является ББФ процесса каталитического крекинга с соотношением изобутана к бутиленам примерно 1,2:1. Может вовлекаться также ББФ от процессов замедленного коксования и термокрекинга.

Для увеличения ресурсов сырья алкилирования наряду с ББФ стали использовать небольшое количество ППФ (до 20 % от общего количества сырья).

Нежелательны в сырье углеводороды C_2 и C_3, приводящие к росту давления. Нежелателен и *н*-бутан как балласт процесса.

Вредные примеси – дивинил, влага и сера.

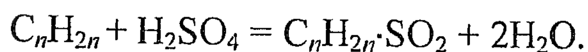
Вред от присутствия дивинила заключается в том, что он ведет к увеличению расхода кислоты: примерно 10–20 кг на 1 кг дивинила. Сырье очищают от дивинила гидрированием. Остаточная норма дивинила – более 0,3 %.

Влага "раскисляет" кислоту, поэтому ее не должно быть более 0,05 %.

Серы должно содержаться не более 0,02 %, в том числе сероводорода – не более 40 % и меркаптанов – не более 60 %.

Катализаторами процесса являются сильные кислоты – серная и фтористоводородная. В России все установки работают с серной кислотой, а в США 60 % установок – с серной кислотой и 40 % – с фтористоводородной.

Начальная концентрация серной кислоты – 96–98 %, конечная – 85–88 %. Снижение концентрации происходит за счет дезактивации водой и олефинами:



$$C_nH_{2n} + H_2SO_4 = C_nH_{2n}{\cdot}SO_2 + 2H_2O.$$

Непрерывно производится замена кислоты, т.е. вывод части отработанной кислоты и соответствующее добавление свежей или периодическая смена всей кислоты по мере ее срабатывания.

Расход серной кислоты составляет от 100 до 250 кг на тонну алкилата в зависимости от состава и качества сырья, от совершенства реактора и т.д. (расход фтористоводородной кислоты – от 0,3 до 0,9 кг/т алкилата). При регенерации серной кислоты расход ее, естественно, снижается и составляет 10–30 кг/т алкилата.

На рис. 3.18 показана п р и н ц и п и а л ь н а я   с х е м а   у с т а н о в к и алкилирования изобутана бутиленами, состоящая из следующих блоков:

- блок подачи сырья, проходящего осушку от влаги;

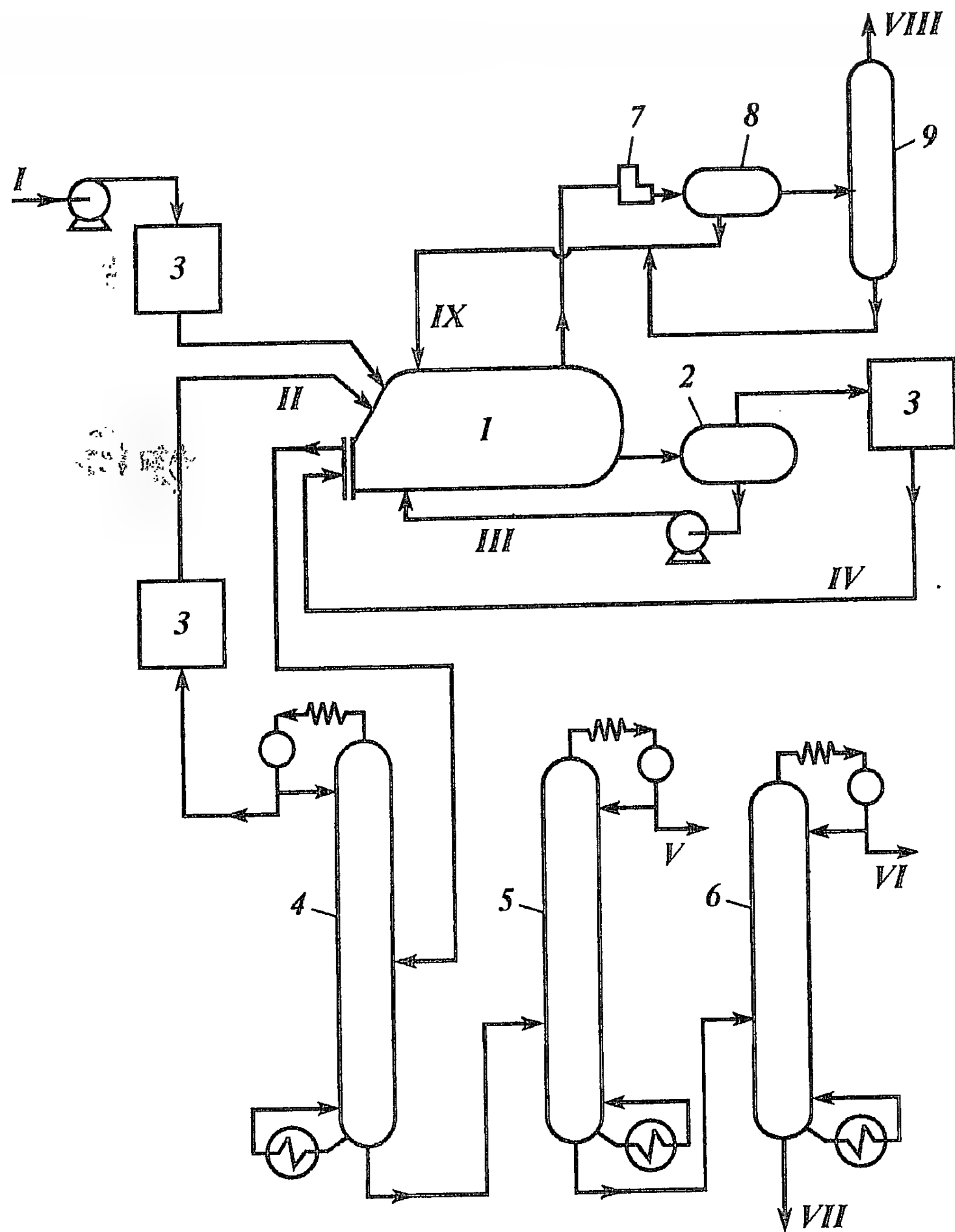


Рис. 3.18. Принципиальная схема алкилирования изобутана бутиленами:
1 – реактор (контактор); *2* – отстойная емкость для кислоты; *3* – сушилки; *4* – колонна выделения изобутана; *5* – колонна выделения *н*-бутана; *6* – колонна выделения алкилата; *7* – компрессор; *8* – сепаратор; *9* – пропановая колонна;
п о т о к и: *I* – сырье; *II* – циркулирующий изобутан; *III* – кислота; *IV* – продукты реакции на охлаждение реактора; *V* – *н*-бутан; *VI* – авиаалкилат; *VII* – мотоалкилат; *VIII* – пропан; *IX* – возврат изобутана

- блок реактора *1*, в котором циркулирует кислота, подается избыточный изобутан и отводится избыточное тепло реакции испаряющимися продуктами реакции;
- блок отстоя кислоты от продуктов реакции *2*, которые после осушки поступают на охлаждение реактора;
- блок вывода пропана из реактора путем откачки паров компрессором *7* и ректификационного отделения пропана в колонне *9*;
- блок выделения циркулирующего изобутана из продуктов реакции в колонне *4*, который после осушки возвращается в реактор;

- блок выделения авиаалкилата, состоящий из колонн *5* и *6*, где вначале (в колонне *5*) отделяется *н*-бутан, а затем (в колонне 6) разделяются авиаалкилат и мотоалкилат.

Режим процесса:

- температура в реакторе – 5–10 °С (может колебаться от 0 до 12 °С); при более низких температурах резко возрастает вязкость кислоты, а при более высоких – идет сильное окисление олефинов;
- частота вращения вала мешалки – 400–500 об/мин;
- продолжительность контакта сырья с серной кислотой – от 20 до 30 мин;
- давление – 0,3–1,0 МПа, чтобы обеспечить жидкофазное состояние сырья;
- объемная скорость подачи сырья – 0,1–0,6 $ч^{-1}$, считая на всю загрузку кислоты (время пребывания продуктов реакции в реакторе – 20–30 мин);
- соотношение кислота : углеводороды в зоне реакции равно 1:1;
- соотношение изобутан : олефины в зоне реакции равно (6÷10):1.

Продуктами процесса алкилирования являются:

- алкилат (часто называемый авиаалкилатом), фракция C_5 – 190 °С с выходом 70–80 % от общей загрузки смеси, ОЧм = 93÷95 (без ТЭС). Используется как один из основных высокооктановых компонентов бензина (авиационного и автомобильного);
- мотоалкилат, фракция выше 190 °С с выходом 3–5 %, представляет собой концентрат изоалканов. Используется для получения растворителей или реактивных топлив (реактивное топливо "Нафтил"); может применяться как компонент дизельных топлив;
- отработанная бутановая фракция с выходом 10–15 % (в зависимости от содержания бутана в сырье). Состав ее: 70 % – *н*-бутан, 3 % – изобутан и 27 % – сумма C_5. Используется на ГФУ для выделения компонентов

Таблица 3.11. Материальный баланс установки алкилирования изобутана бутиленами

Компоненты	Только ББФ		Смесь ББФ и ППФ (20 %)	
	поступило, %	**получено, %**	**поступило, %**	**получено, %**
Пропан	4,6	4,9	6,8	6,3
Пропилен	2,1	–	19,7	–
Изобутан	38,8	11,7	49,5	2,1
Бутилены	22,6	–	19,8	–
н-Бутан	25,6	26,9	4,2	4,5
$\sum C_{5+}$	6,3	53,3	–	83,1
Авиаалкилат	–	53,3	–	83,1
Мотоалкилат	–	3,0	–	3,0
Потери	–	1,0	–	1,0
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0

из предельных газов или вовлекается в бензин для повышения его ДНП;

- пропан в количестве 2–8 % (в зависимости от качества сырья).

М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с п р о ц е с с а при переработке только ББФ и смеси ББФ и ППФ представлен в табл. 3.11.

Сочетание алкилирования с получением МТБЭ является одним из перспективных направлений комбинирования этих взаимосвязанных процессов.

В будущем ББФ, получаемой в процессе каталитического крекинга, будет не хватать для производства алкилата, так как переход на цеолитсодержащие катализаторы уменьшает содержание изобутана в газе и соотношение изобутан : олефины в нем.

В то же время для производства алкилата наиболее благоприятны бутены и менее благоприятен изобутилен, который является целевым компонентом при производстве МТБЭ.

Типичные составы газов каталитического крекинга (КК) и пиролиза приведены в табл. 3.12.

Таблица 3.12. Состав газов каталитического крекинга и пиролиза (в %)

Углеводороды	Газ пиролиза нафты	Газ КК
Изобутан	0–2	35–45
н-Бутан	2–5	7–12
Изобутилен	18–32	10–20
Бутен-1	14–22	9–12
Бутен-2	5–15	20–29
Бутадиен	35–50	0–1

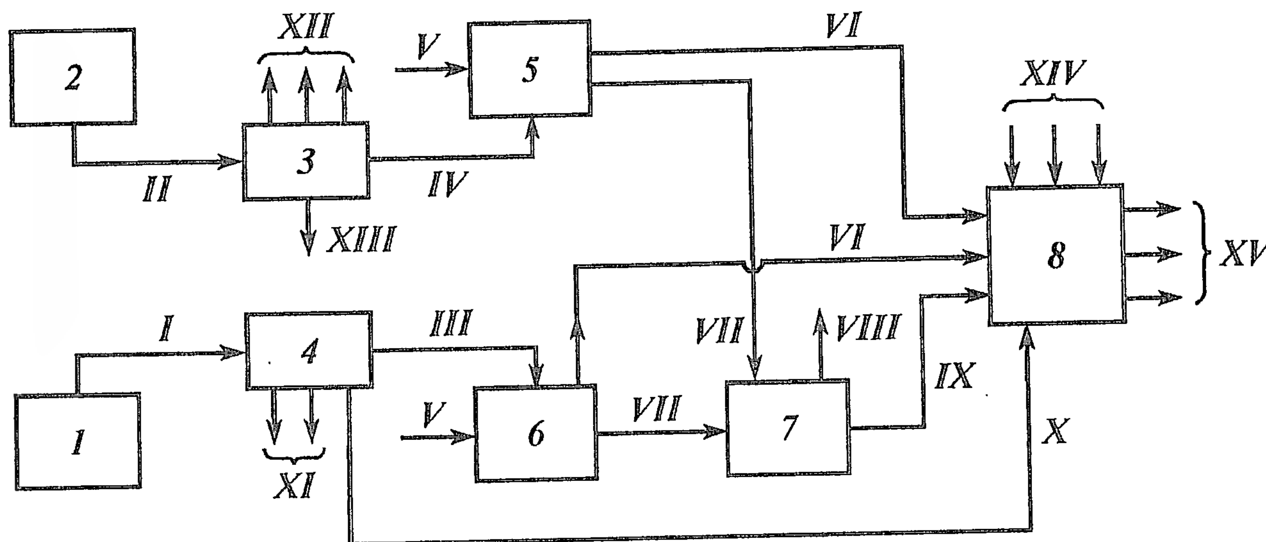


Рис. 3.19. Блок-схема рационального использования непредельных газов:
1 – каталитический крекинг; *2* – пиролиз; *3*, *4* – ГФУ; *5*, *6* – производство МТБЭ; *7* – алкилирование; *8* – производство товарных бензинов;
п о т о к и: *I*, *II* – газы процессов крекинга и пиролиза; *III*, *IV* – ББФ; *V* – метанол; *VI* – МТБЭ; *VII* – ББФ без изобутилена; *VIII* – мотоалкилат; *IX* – авиаалкилат; *X*, *XIII* – фракция C_{5+}; *XI* – сухой газ и ППФ; *XII* – сухой газ, ППФ и бутадиен; *XIV* – компоненты бензина крекинга, риформинга и др.; *XV* – товарные бензины разных марок

Таблица 3.13. Состав газов пиролиза и крекинга по схеме рис. 3.19 (в %)

Углеводороды	Газ пиролиза			Газ крекинга	
	II	IV	VII	I	VII
Изобутан	2	3	5	40	47
н-Бутан	3	5	10	10	12
Изобутилен	25	42	–	15	–
Бутен-1	19	32	55	10	12
Бутен-2	10	17	30	25	29
Бутадиен	41	–	–	–	–

Если изобутилен из газа КК извлечь синтезом МТБЭ, то в оставшемся газе соотношение изобутан : олефины (бутены) становится благоприятным для алкилирования.

То же относится и к газу пиролиза после извлечения из него бутадиена, но в нем мало изобутана, поэтому при алкилировании его нужно будет добавлять.

Блок-схема рационального использования непредельных газов показана на рис. 3.19. После двух ГФУ ББФ (*III* и *IV*) поступают на производство МТБЭ, после чего обе, освобожденные от изобутилена, идут на алкилирование, и все компоненты направляются на производство товарных бензинов.

Состав газовых потоков по этой схеме приведен в табл. 3.13. Римские цифры в таблице соответствуют номерам потоков на рис. 3.19. Видно, что после извлечения изобутилена концентрация бутенов резко возрастает, и состав сырья становится более благоприятным для алкилирования.

Перспективы развития процесса алкилирования связаны в первую очередь с вовлечением в процесс в качестве сырья до 50 % ППФ без ущерба для качества алкилата. Кроме того, расширение ресурсов ББФ возможно путем дегидрирования *н*-бутана и получения бутенов, причем выгодно комбинировать этот процесс с алкилированием.

Из-за большого расхода кислоты (неутилизируемой), а также из-за неблагоприятных экологических условий, создающихся в результате процесса алкилирования, в последние годы велись интенсивные поиски альтернативного процесса алкилирования на твердом катализаторе. Такой процесс был разработан в ГрозНИИ в 1980-х годах (на цеолите типа "У" в ионообменной форме с добавкой РЗЭ), но в промышленности он применения не нашел из-за малого межрегенерационного периода работы катализатора и очень большого соотношения изобутан : олефины (больше 30:1).

3.3.3. АЛКИЛИРОВАНИЕ ПАФ (ФРАКЦИИ C_{5+})

Алкилирование амиленов дает двоякую выгоду: оно увеличивает объем алкилата, необходимого для снижения давления насыщенных паров (ДНП) бензина, и уменьшает долю олефинов среди компонентов бензина.

Таблица 3.14. Моторные свойства алкилатов и расходные показатели реакции для различного исходного сырья

Характеристики	Пропилен	Бутилены	Амилены
ОЧи	89–92	94–98	90–92
ОЧм	88–90	92–94	88–90
Выход истинного алкилата, баррель/баррель олефинов	1,75–1,78	1,70–1,78	1,90–2,10
Расход изобутана на реакцию, баррель/баррель олефинов	1,27–1,32	1,10–1,16	0,96–1,20
Расход кислоты, фунт/галлон алкилата	0,8–1,0	0,3–0,6	0,6–1,0

Давление насыщенных паров МТБЭ при смешении составляет 0,6–0,7 МПа, тогда как для МТАЭ оно значительно меньше – 0,2–0,3 МПа.

Промышленный опыт алкилирования амиленов пока мал, он стал накапливаться лишь последние 5–6 лет. Было исследовано алкилирование индивидуальных C_5-изомеров, смешанного амиленового сырья и комбинации бутиленов и амиленов. Выяснилось, что при алкилировании амиленов расход серной кислоты увеличивается по сравнению с алкилированием бутиленов. Моторные свойства алкилата и расходные показатели реакции приводятся в табл. 3.14.

Как видно из таблицы, алкилирование амиленов аналогично алкилированию пропилена, но дает алкилат с октановым число на несколько единиц ниже, чем при алкилировании бутиленов.

Как и для бутиленов, в случае с амиленами возможно сочетание получения МТАЭ и алкилирования, причем удаление изоамиленов из сырья для синтеза МТАЭ значительно снижает расход кислоты, но одновременно с этим на 0,5 пункта снижается ОЧ алкилата.

Третичные амилены используют для синтеза МТАЭ; наряду с МТБЭ эти продукты являются очень важными компонентами реформулированного бензина. Третичные гексены и третичные гептены также можно превратить в эфиры и благодаря этому уменьшить потребность в продуктах риформинга. Так решается проблема олефинов и ароматики.

Проблема решается комплексно, если подвергнуть легкий бензин каталитического крекинга этерификации, т.е. осуществить синтез эфиров из реакционноспособных компонентов легкого бензина, который без особого труда можно получить в ректификационной колонне крекинга. Наиболее типичный состав такого легкого бензина приводится ниже [в % (мас.)]:

C_4 или более легкие	2,1
Реакционноспособные C_5	13,0
Инертные C_5	31,3
Реакционноспособные C_6	11,7
Инертные C_6	25,7
Диены	1,0
Бензол	1,5

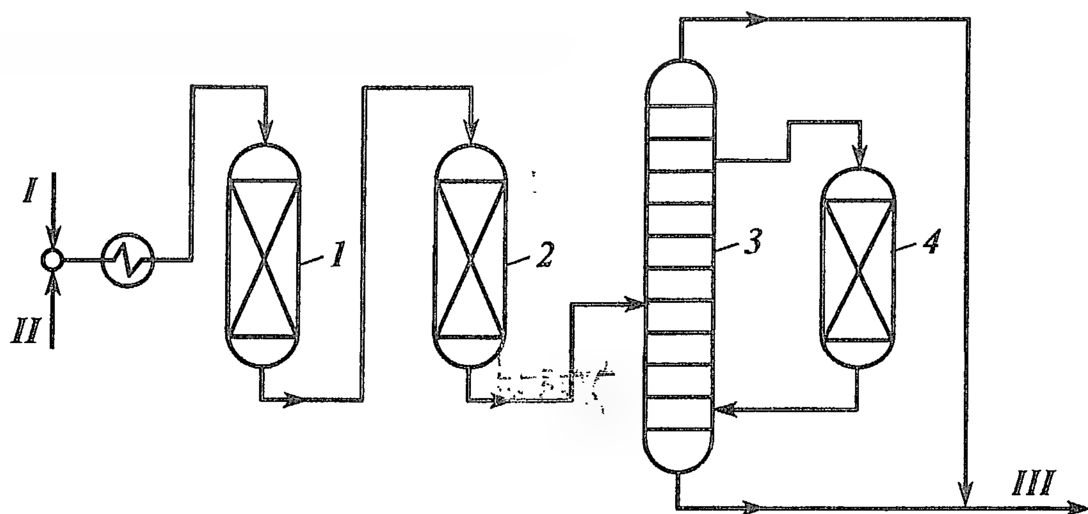


Рис. 3.20. Схема получения МТАЭ и более тяжелых эфиров:
1, *2*, *4* – реакторы с ионообменной смолой; *3* – ректификационная колонна;
п о т о к и: *I* – метанол; *II* – легкий бензин; *III* – этерифицированный легкий бензин

Реакционноспособные C_7	3,0
Инертные C_7 и C_{7+}	10,7

(реакционноспособными компонентами считаются олефины, способные этерифицироваться).

На рис. 3.20 показана принципиальная схема получения МТАЭ и этерификации всех реакционноспособных олефинов, содержащихся в легком бензине каталитического крекинга.

Углеводородное сырье предварительно очищается и в смеси с метанолом подается в головные реакторы этерификации. Степень превращения изоамиленов в эфиры здесь 60–70 %. Кроме того, здесь происходит превращение изогексенов (на 30–40 %) и изогептенов (на 20 %). Смесь после реакторов поступает в колонну; здесь эфиры и тяжелые углеводороды поступают в куб, а метанол и углеводороды C_4–C_6 отгоняются.

Чтобы повысить степень превращения олефинов, боковой погон колонны пропускают через дополнительный реактор *4*, из которого смесь возвращается в колонну.

Сверху колонны уходят: фракция C_4 (86 %), фракция C_5 (8 %) и метанол (6 %).

В результате этерификации легкого бензина КК его октановое число повышается на 2–3 пункта. Обычно в эфиры превращается 90 % изоамиленов, 40–60 % третичных гексенов и 20–40 % третичных гептенов.

Таким образом, углеводородные газы являются, как и светлые нефтепродукты, ценнейшим и перспективным сырьем для получения моторных (карбюраторных) топлив.

Учитывая, что запасы природного газа огромны, а углубление переработки нефти связано со сложными процессами каталитического крекинга, коксования, пиролиза и гидрокрекинга, газовое сырье (как первичное, так и вторичное) будет в дальнейшем играть решающую роль в производстве моторных топлив.

4
ГЛАВА

ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВ, МАСЕЛ И ИХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ НЕФТИ

4.1. Первичная перегонка нефти
4.2. Каталитический риформинг бензина
4.3. Каталитический крекинг
4.4. Термодеструктивные процессы
4.5. Гидрокрекинг
4.6. Процессы очистки топлив
4.7. Производство водорода
4.8. Производство масел
4.9. Производство нефтепродуктов специального назначения
4.10. Комбинирование технологических процессов
4.11. Получение товарных топлив и масел

Нефть – это углеводородная жидкость, которая перерабатывается на топлива и масла физическими и химическими методами.

К физическим методам относят те, в которых не происходит изменения природного химического состава нефти и ее фракций и в соответствующих технологических процессах изменяется лишь количество компонентов (фракций) нефти. К таким методам (процессам) относятся:

- первичная перегонка нефти на отдельные фракции;
- деасфальтизация гудрона;
- селективная очистка масляных дистиллятов и остатков;
- депарафинизация дизельных топлив и масел;
- получение нефтяных растворителей;
- компаундирование топливных и масляных компонентов с целью получения товарных продуктов.

К химическим методам относят те, в которых вследствие термических или каталитических воздействий происходит изменение химического состава перерабатываемых фракций нефти и в итоге получаются продукты нового химического состава с новыми свойствами. К этим методам (процессам) относятся:

- каталитический риформинг бензина;
- каталитический крекинг газойлевых фракций и мазута;
- термодеструктивные процессы (висбрекинг, термокрекинг и коксование нефтяных остатков);
- гидрокрекинг всех видов сырья;
- гидроочистка всех видов (от гетероорганических соединений, от ароматических углеводородов, от металлов);
- пиролиз легких фракций нефти для получения олефинов;
- производство водорода конверсией метана;
- окисление гудрона для получения битума;
- получение технического углерода (сажи) из нефтяного сырья.

В этой главе мы рассмотрим основные процессы получения топлив и их компонентов, а также масел в той последовательности, в которой обычно построена технологическая схема каждого завода по переработке нефти, а не по принципу отнесения их к физическим и химическим методам.

4.1. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

Первичная перегонка нефти (ППН) – наиболее отработанный и устоявшийся процесс, в основе которого лежит ректификация нефти.

Исходной информацией для него является индексация нефти, т.е.:

- класс нефти (содержание серы: до 0,5 %; 0,51–2,0 %; выше 2,0 %);
- тип нефти (содержание фракций до 350 °С: выше 55 %; 54,9–45 %; менее 45 %);
- группа нефти (по содержанию масел в % на нефть и на мазут);
- подгруппа нефти (по индексу вязкости масел – от 95 до 85 и ниже);
- вид нефти (по содержанию твердого парафина – от 1,5 до 6 % и выше).

В зависимости от этой индексации выбирается схема ППН и последующие очистки дистилляторов.

ППН осуществляют на атмосферно-вакуумных трубчатых (АВТ) установках, в составе которых имеется несколько блоков:

- блок обессоливания и обезвоживания нефти;
- блок атмосферной и вакуумной перегонки нефти;
- блок стабилизации бензина;
- блок вторичной перегонки бензина на узкие фракции;
- блок защелачивания бензина и дизельного топлива.

Все эти блоки, за исключением второго, являются обслуживающими и призваны подготовить качественно нефть и облагородить продукты ее ректификации.

Назначение первого блока – глубокое обезвоживание и обессоливание нефти до остаточного содержания солей не более 5 мг/л (из-за опасности гидролиза хлорида магния и образования коррозионно-активной хлороводородной кислоты).

Для этого используют электротермохимический метод – 2–3-ступенчатая обработка в дегидраторах; электрообессоливающие установки (ЭЛОУ) обычно комбинируют с атмосферно-вакуумными трубчатками (АВТ).

Основной аппарат – горизонтальный электродегидратор типа 1-ЭГ-160 (емкость 160 м^3), работающий под давлением 1,0–1,4 МПа и при температуре 160–180 °С.

На входе нефти в электродегидратор подают деэмульгатор (поверхностно-активное вещество, разрушающее защитные оболочки глобул эмульгированной воды в нефти), а также свежую промывную воду, снижающую солесодержание в эмульгированной промысловой воде.

Расход деэмульгатора, в зависимости от природы и качества нефти, составляет от 10 до 250 г/т, а количество подаваемой свежей промывной воды – 5–6 % на нефть.

Наиболее эффективными являются вертикальные электродегидраторы с камерными электродами. Их производительность в 4–5 раз выше, чем у горизонтальных, и при этом объем значительно меньше.

Подготовленная на блоке ЭЛОУ нефть обычно содержит 4–6 мг/л нефти хлоридов и 0,1–0,2 % воды. После подогрева в теплообменниках до 220–240 °С нефть поступает на атмосферную ректификацию.

4.1.1. СХЕМЫ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ И ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРОДУКТЫ

Первичная перегонка нефти (ППН) является одним из старейших процессов, с которого фактически начиналась нефтепереработка. На первом этапе развития этого процесса он выполнял функцию получения какого-то одного продукта (в частности, керосина) как готового топлива. Затем – двух-трех продуктов (бензина, керосина, дизельного топлива), но тоже как готовых топлив.

По мере совершенствования нефтепереработки роль ППН изменялась. В настоящее время первичная перегонка нефти, происходящая в установках АВТ, является головным процессом в схеме любого нефтеперерабатывающего завода (НПЗ), и АВТ выполняют в основном диспетчерские функции. Это означает, что дистилляты АВТ идут на последующие вторичные процессы переработки (вторичную перегонку, риформинг, гидроочистку и т.д.) с целью получения готовых товарных продуктов или компонентов товарных продуктов.

Современные АВТ имеют максимальную мощность по нефти 3–8 млн т/год, число получаемых дистиллятов – от 6 до 10. Процесс является одним из энергоемких: удельный расход топлива составляет 20–22 кг/т нефти (АТ) или 30–35 кг/т нефти (АВТ). Общие топливозатраты на АВТ (считая электроэнергию, воду, воздух и др.) составляют 45–50 кг/т нефти, т.е. 4,5–5,0 % от всей перерабатываемой нефти.

На рис. 4.1 показана схема типовой современной АВТ, состоящей из пяти блоков: ЭЛОУ, атмосферная перегонка, стабилизация, вторичная перегонка бензина и блок вакуумной перегонки, причем последний показан для случая получения топлив. В случае получения масел вакуумный блок может иметь одну или две вакуумные колонны, в которых получаются 2–3 масляные фракции.

Нефть разделяется на фракции начиная от газа до фракций, кипящих выше 500 °С, и все эти фракции направляются для использования в последующих процессах, за исключением авиакеросина ТС-1 или уайт-спирита, которые проходят только защелачивание и выпускаются как готовые продукты.

Конечные продукты АВТ и их использование приводятся в табл. 4.1.

Модернизации установок АВТ было посвящено много работ, направленных на совершенствование схем установок с целью углубления отбора дистиллятов и сокращения расхода топлива на перегонку. На рис. 4.2 показана одна из схем

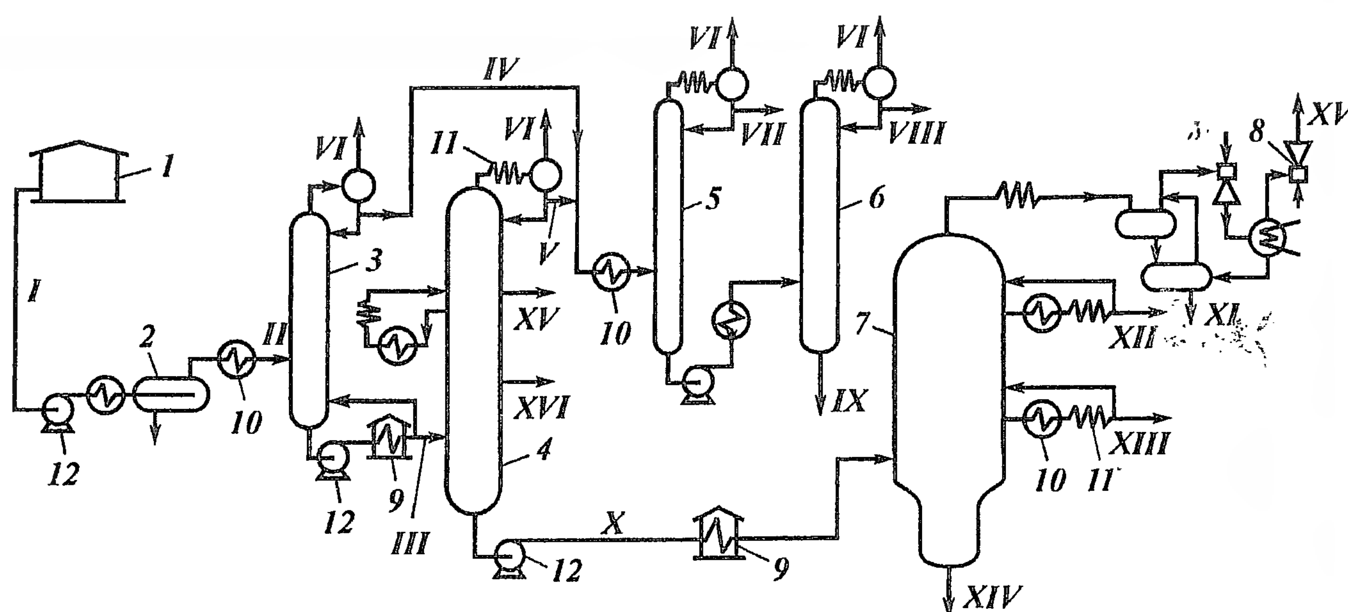


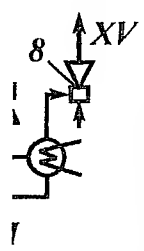
Рис. 4.1. Принципиальная схема типовой современной АВТ:

1 – резервуар с нефтью; *2* – блок ЭЛОУ; *3* – отбензинивающая колонна; *4* – атмосферная колонна; *5* – колонна стабилизации; *6* – колонна вторичной перегонки бензина; *7* – вакуумная колонна; *8* – эжектор; *9* – печи; *10* – теплообменники; *11* – холодильники; *12* – насосы;
п о т о к и: *I* – сырая нефть; *II* – обессоленная нефть; *III* – отбензиненная нефть; *IV*, *V* – бензиновые фракции; *VI* – углеводородные газы; *VII* – сжиженный газ; *VIII* – фракция НК – 85 °С; *IX* – фракция 85–180 °С; *X* – мазут; *XI* – газойлевая фракция; *XII* – легкий вакуумный газойль; *XIII* – вакуумный газойль; *XIV* – гудрон; *XV* – керосин; *XVI* – дизельное топливо

установки глубокой перегонки нефти как в атмосферной, так и в вакуумной частях [40–43].

Таблица 4.1. Конечные продукты АВТ

Наименование	Фракции	Выход, %	Использование
Газ колонн *3* и *4*	C_1–C_4	0,1–0,8	В топке печей
Газ колонны *5*	C_1–C_2	0,5–1,0	То же
Сжиженный газ (*VII*)	C_3–C_4	0,6–1,2	На установку ГФУ; бытовое топливо
Бензиновая головка	НК – 85 °С	2–5	На изомеризацию
Бензин	85–180 °С	5–15	На каталитический риформинг
Авиакеросин ТС-1 (или уайт-спирит)	140–230 °С (150–200) °С	7–12 (5–7)	Товарный растворитель
Дизельное топливо марки "Л" (или марки "З")	180–360 °С (150–340) °С	22–26 (15–20)	На гидроочистку, депарафинизацию и получение низкозастывающего топлива и жидкого парафина
Мазут	Выше 350 °С	40–70	Компонент котельного топлива; на вакуумную перегонку
Вакуумная перегонка мазута			
Газойлевая фракция	150–280 °С	0,5–0,8	Компонент дизельного топлива
Легкий вакуумный газойль	250–380 °С	2–4	Компонент дизельного, котельного или газотурбинного топлива



Продолжение табл. 4.1

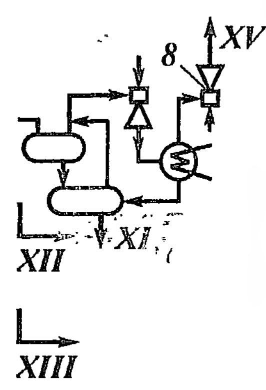
Наименование	Фракции	Выход, %	Использование
Вакуумный газойль (или утяжеленный вакуумный газойль)	300–500 °С (350–550 °С)	20–25 (25–32)	На гидроочистку и каталитический крекинг с получением ценных моторных топлив
Гудрон	Выше 500 °С (или 550 °С)	12–15 (10–12)	На коксование или висбрекинг На получение битума; компонент котельного топлива
***При вакуумной перегонке по масляной схеме вместо фракции 350–500 °С и гудрона выделяются*:**			
1-я масляная фракция 2-я масляная фракция	350–420 °С 420–500 °С	8–12 12–14	На селективную очистку, депарафинизацию, гидроочистку с получением базовых дистиллятных масел
Гудрон	Выше 500 °С	15–18	Деасфальтизация, селективная очистка и т.д. с получением базового остаточного масла

По сравнению со схемой установки, показанной на рис. 4.1, здесь три существенных изменения.

Во-первых, вместо отбензинивающей колонны *3*, через которую проходит вся нагретая в теплообменниках нефть, в новой схеме – испаритель *13* с бензиновой колонной *14*. В испарителе горячая нефть разделяется на паровую и жидкую фазы. Жидкая фаза направляется в печь *9* и далее – в атмосферную колонну *4*, а паровая фаза поступает на разделение в бензиновую колонну *14*, из которой остаток также направляется в атмосферную колонну.

Во-вторых, после атмосферной колонны стоит вакуумный фракционирующий испаритель *15*, в котором поддерживается остаточное давление около 80–100 мм рт. ст. (10–15 кПа) и в который дросселируются мазут *XVII* и тяжелая флегма с нижних укрепляющих тарелок *XVIII* (через дроссельные клапаны *16*). За счет использования физического тепла потоков *XVII* и *XVIII* они испаряются, и в вакуумном фракционирующем испарителе доотбирается дизельная фракция *XIX*, которая вместе с основным потоком дизельного топлива *XVI* образует общий поток *XX*. Таким образом, назначение вакуумного фракционирующего испарителя – отобрать от мазута *XVII* дополнительное количество дизельных фракций и утяжелить мазут так, чтобы свести до минимума количество в нем фракций, кипящих до 350 °С.

В-третьих, чтобы утяжелить гудрон *XIV*, он снизу вакуумной колонны направляется в вакуумный доиспаритель *17* через дроссельный клапан *18*. Доиспаритель *17* соединен с верхней вакуумсоздающей системой колонны *7*. За счет снижения давления в доиспарителе *17* по сравнению с низом колонны, в нем доотбираются фракции, кипящие в интервале 450–550 °С. Эти фракции добавляются к вакуумному газойлю *XIII*, и вместе получается утяжеленный вакуумный газойль *XXII*. А снизу доиспарителя *17* отбирается утяжеленный гудрон (обычно выше 510–520 °С).



Продолжение табл. 4.1

Наименование	Фракции	Выход, %	Использование
Вакуумный газойль (или утяжеленный вакуумный газойль)	300–500 °С (350–550 °С)	20–25 (25–32)	На гидроочистку и каталитический крекинг с получением ценных моторных топлив
Гудрон	Выше 500 °С (или 550 °С)	12–15 (10–12)	На коксование или висбрекинг На получение битума; компонент котельного топлива
При вакуумной перегонке по масляной схеме вместо фракции 350–500 °С и гудрона выделяются:			
1-я масляная фракция 2-я масляная фракция	350–420 °С 420–500 °С	8–12 12–14	На селективную очистку, депарафинизацию, гидроочистку с получением базовых дистиллятных масел
Гудрон	Выше 500 °С	15–18	Деасфальтизация, селективная очистка и т.д. с получением базового остаточного масла

По сравнению со схемой установки, показанной на рис. 4.1, здесь три существенных изменения.

Во-первых, вместо отбензинивающей колонны *3*, через которую проходит вся нагретая в теплообменниках нефть, в новой схеме – испаритель *13* с бензиновой колонной *14*. В испарителе горячая нефть разделяется на паровую и жидкую фазы. Жидкая фаза направляется в печь *9* и далее – в атмосферную колонну *4*, а паровая фаза поступает на разделение в бензиновую колонну *14*, из которой остаток также направляется в атмосферную колонну.

Во-вторых, после атмосферной колонны стоит вакуумный фракционирующий испаритель *15*, в котором поддерживается остаточное давление около 80–100 мм рт. ст. (10–15 кПа) и в который дросселируются мазут *XVII* и тяжелая флегма с нижних укрепляющих тарелок *XVIII* (через дроссельные клапаны *16*). За счет использования физического тепла потоков *XVII* и *XVIII* они испаряются, и в вакуумном фракционирующем испарителе доотбирается дизельная фракция *XIX*, которая вместе с основным потоком дизельного топлива *XVI* образует общий поток *XX*. Таким образом, назначение вакуумного фракционирующего испарителя – отобрать от мазута *XVII* дополнительное количество дизельных фракций и утяжелить мазут так, чтобы свести до минимума количество в нем фракций, кипящих до 350 °С.

В-третьих, чтобы утяжелить гудрон *XIV*, он снизу вакуумной колонны направляется в вакуумный доиспаритель *17* через дроссельный клапан *18*. Доиспаритель *17* соединен с верхней вакуумсоздающей системой колонны *7*. За счет снижения давления в доиспарителе *17* по сравнению с низом колонны, в нем доотбираются фракции, кипящие в интервале 450–550 °С. Эти фракции добавляются к вакуумному газойлю *XIII*, и вместе получается утяжеленный вакуумный газойль *XXII*. А снизу доиспарителя *17* отбирается утяжеленный гудрон (обычно выше 510–520 °С).

Рис. 4.2. Схема установки АВТ для углубленной переработки нефти:

1–12 – см. рис. 4.1; *13* – испаритель нефти; *14* – бензиновая колонна; *15* – вакуумный фракционирующий испаритель; *16*, *18* – дроссельные клапаны; *17* – отгонный вакуумный доиспаритель;

потоки: *I–XVI* – см. рис. 4.1; *XVII* – мазут; *XVIII* – тяжелая флегма с нижних тарелок укрепляющей части; *XIX* – дополнительно отобранный тяжелый компонент дизельного топлива; *XX* – общий поток дизельного топлива; *XXI* – тяжелый компонент вакуумного газойля; *XXII* – общий поток утяжеленного вакуумного газойля; *XXIII* – утяжеленный гудрон; *XXIV* и *XXV* – вакуумсоздающие линии

Таким образом, при наличии тех же двух печей достигается существенное углубление отбора как светлых, так и вакуумных дистиллятов от нефти.

Поэтому в табл. 4.1 приведен отбор также утяжеленных вакуумного газойля и гудрона.

Блоки стабилизации и вторичной перегонки бензина стали неотъемлемой частью современных АВТ.

Примерно 20 лет тому назад появилась потребность во вторичной перегонке дизельного топлива. При этом из обычной фракции 180–360 °С выделяются три фракции: 180–200, 200–310 и 310–360 °С. Средняя фракция направляется на адсорбционную депарафинизацию с помощью процесса "Парекс", а две крайние фракции компаундируются с депарафинированным дизельным топливом (см. далее).

Такая вторичная перегонка дизельного топлива может осуществляться по схеме АВТ с вакуумным фракционирующим испарителем (см. рис. 4.2) или на отдельном блоке вторичной перегонки дизельного топлива. Второй вариант оказался более предпочтительным для работы установок "Парекс", и сейчас в промышленной эксплуатации находятся более 10 блоков подготовки сырья (БСП) установок "Парекс".

БПС представляет собой одноколонные установки. Подогретое до 300–320 °С дизельное топливо поступает в ректификационную колонну. Сверху колонны выводится фракция 180–220 °С, боковым погоном с нескольких тарелок отбирается целевая фракция для депарафинизации 200–310 °С, а снизу в виде остатка выводится тяжелая фракция дизельного топлива 310–360 °С. Более детально работа этих блоков описана в работах [37, 38].

4.1.2. ПРОБЛЕМЫ ГЛУБОКОЙ ВАКУУМНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Первая проблема глубокой вакуумной перегонки (ГВП) связана с методами лабораторной перегонки мазута.

За рубежом есть общепринятый метод Д-1160, рассчитанный на перегонку из сферической колбы при абсолютном давлении не ниже 130 Па. Метод рассчитан на отбор фракций, кипящих до 500 °С.

В нашей стране существует также сферическая колба Богданова, рассчитанная на перегонку при давлении до 40 Па и отбор фракций до 500–520 °С.

В 1975 г. была разработана колба [23, 46, 47] принципиально новой конструкции цилиндрической формы (колба Мановяна), которая при том же абсолютном давлении (40 Па) позволяет отбирать фракции, кипящие до 600 °С, что объясняется данными, приведенными в табл. 4.2.

За счет почти вдвое меньшего столба жидкости в колбе Мановяна создается вдвое меньшее давление на дне колбы (47 Па вместо 100 Па), и перегонка может идти глубже. Одновременно с этим цилиндрическая колба обеспечивает большее зеркало испарения и значительно меньшую теплонапряженность поверхности нагрева жидкости. Все это и позволяет достичь большей глубины перегонки,

Таблица 4.2. Сравнительные характеристики колб Богданова и Мановяна

Показатели	Колба Богданова*		Колба Мановяна*	
Объем перегоняемой жидкости, мл	100	25	100	25
Абсолютное давление в колбе, Па	40	40	40	40
Высота слоя жидкости, мм	36	15	19	7
Зеркало испарения, $см^2$	41	27	70	51
Поверхность испарения, отнесенная к объему жидкости, $см^2/см^3$	0,4	1	0,7	2
Поверхность нагрева, $см^2$	83	35	115	61
Теплонапряженность поверхности нагрева жидкости, $кВт/м^2$	1,4	3,32	1,0	1,9

*Слева – данные в начале, справа – в конце перегонки.

обеспечить более мягкий режим обогрева колбы и сократить брызгоунос (за счет увеличения зеркала испарения). Таким образом, колба Мановяна превосходит возможности зарубежного метода и позволяет:

- установить потенциальное содержание в мазуте фракций, выкипающих до 600 °С;
- выделить и проанализировать на содержание примесей все высококипящие фракции, получить более полную информацию об их качестве.

На основе колбы Мановяна разработан также аппарат АРТ для перегонки нефти в расширенном интервале – от 30 до 600 °С [61]. Таким образом, новые методы анализа мазута позволяют расширить диапазон анализируемого фракционного состава и обеспечить за счет этого более надежный расчет составов продуктов, получаемых при вакуумной перегонке.

В т о р а я п р о б л е м а в работе вакуумных колонн АВТ – это создание глубокого вакуума в колонне при одновременной экономичности и экологической чистоте создания вакуума.

Узел колонны, призванный обеспечить необходимый вакуум, называется конденсационно-вакуумсоздающей системой (КВС).

От схемы и работы КВС зависит как глубина вакуума в колонне, так и степень загрязнения окружающей среды.

В общем случае КВС включает в себя 4 ступени:

- внутриколонный конденсатор (ВЦО) с прямым контактом холодного орошения с парами;
- внешняя ступень конденсации выносимых из колонны паров в поверхностном (воздушном и водяном) конденсаторе-холодильнике;
- вторая внешняя ступень конденсации паров при прямом контакте их с водой (барометрический конденсатор);
- третья внешняя ступень конденсации в холодильниках эжектора.

КВС призвана решать две важные задачи: 1) сокращение выноса из колонны легких газойлевых фракций; 2) уменьшения нагрузки внешних ступеней и предотвращение загрязнения окружающей среды.

Первая задача может быть решена путем полного извлечения фракций до 360 °С из мазута до его поступления в вакуумную колонну.

Решению этого вопроса как раз и способствует схема атмосферной ступени АВТ, показанная на рис. 4.2. Наличие вакуумного фракционирующего испарителя позволяет извлечь из мазута все дизельные фракции до 350 °С (и даже выше) и таким образом уменьшить или даже полностью прекратить их поступление с мазутом в вакуумную колонну. В то же время известно, что от количества фракций до 350 °С зависит вынос через верх вакуумной колонны газойлевых фракций ($G_{гф}$) (при $Z > 0$):

$$G_{гф} = 0{,}056\, t_в^{0{,}63}\, P_в^{-0{,}37}\, Z^{0{,}42}\, m,$$

где $t_в$ и $P_в$ – температура и давление наверху колонны, °С; Z – расход водяного пара внизу колонны, %; m – содержание фракций, кипящих до 350 °С, в мазуте, %.

Вторая задача решается путем исключения воды из КВС и замены ее на нефтепродукты. Такая модернизированная схема КВС показана на рис. 4.3. Здесь первая и вторая ступени КВС сохранены как и в прежних системах, а третья – барометрический водяной конденсатор смешения – заменена на контакт паров с газойлевой фракцией в смеси с дизельным топливом. Кроме того, после этой ступени поставлен абсорбер, где абсорбент – дизельное топливо. И, наконец, межэжекторный холодильник также работает на контакте дизельного топлива с парами из первой ступени эжектора. В целом это экологически более чистая система.

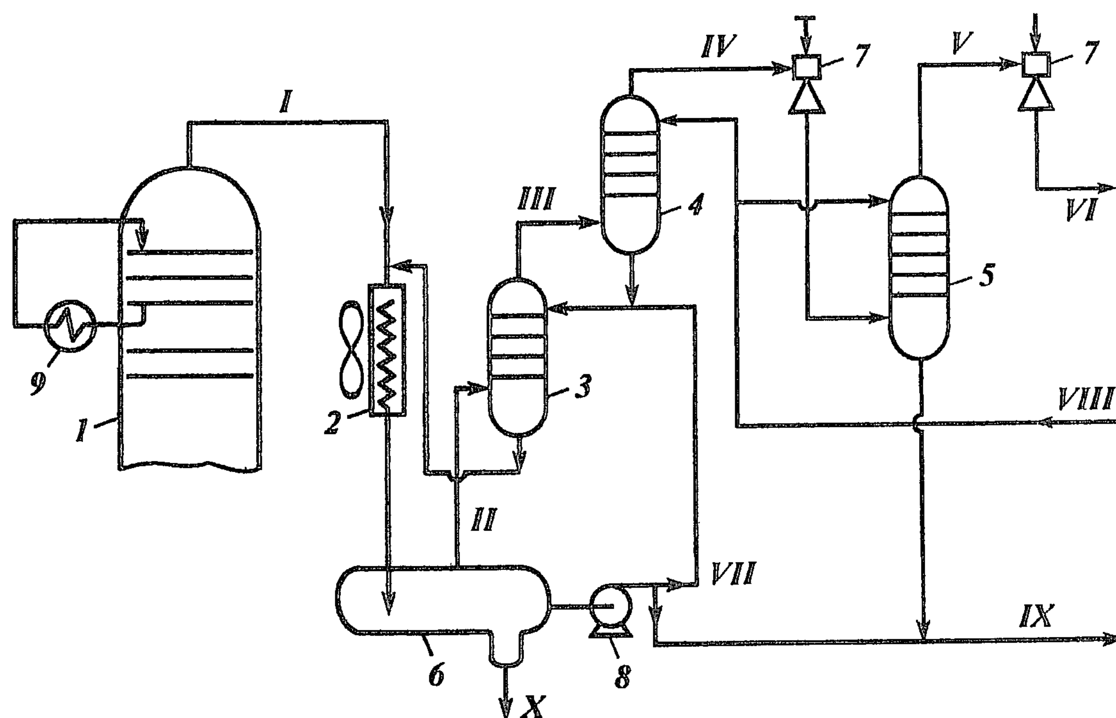


Рис. 4.3. Конденсационно-абсорбционная вакуумсоздающая система:
1 – вакуумная колонна; *2* – конденсатор; *3* – конденсатор смешения; *4*, *5* – абсорберы; *6* – сепарационная емкость; *7* – эжекторы 1-й и 2-й ступеней; *8* – насос; *9* – теплообменник;
потоки: *I* – пары сверху колонны; *II*, *III*, *IV*, *V* – газы четырех ступеней конденсации; *VI* – парогазовая смесь на сжигание в печь; *VII* – газойль, сконденсированный сверху колонны; *VIII* – абсорбент (дизельное топливо); *IX* – дизельное топливо в смеси с газойлем в парк; *X* – конденсат водяного пара

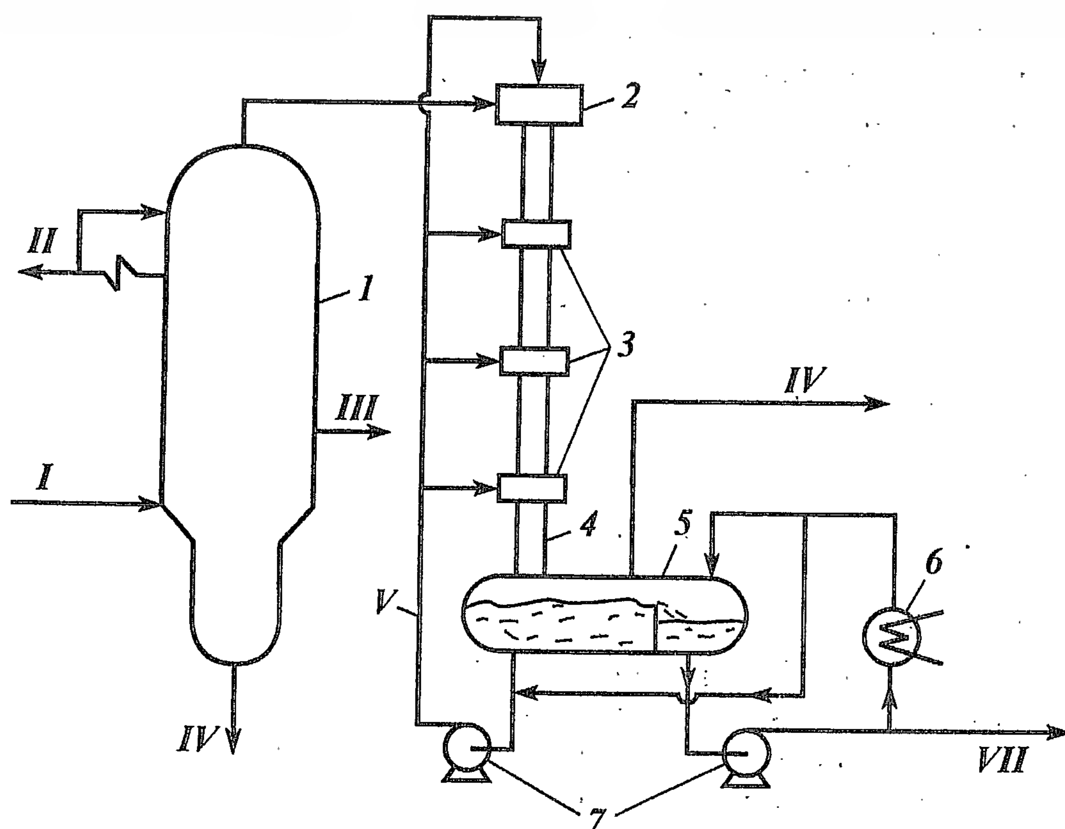


Рис. 4.4. Четырехступенчатое создание вакуума жидкостными эжекторами:
1 – вакуумная колонна; *2* – жидкостной струйный эжектор; *3* – вихревые эжекторы; *4* – стояк; *5* – емкость; *6* – водяной холодильник; *7* – насосы;
п о т о к и: *I* – мазут; *II* – ВЦО; *III* – газойль; *IV* – гудрон; *V* – циркулирующий нефтепродукт; *VI* – газ; *VII* – избыток продукта

Такая схема обеспечивает понижение давления наверху колонны, так как уменьшает сопротивление парогазового тракта от колонны до эжектора. Уменьшена также нагрузка по парам на эжектор.

Наиболее простым и радикальным решением схемы КВС является предложенная недавно схема [36], показанная на рис. 4.4. Здесь, кроме первой ступени (ВЦО), все остальные ступени заменены стояком с жидкостными эжекторами – верхним (одним) струйным жидкостным эжектором и ниже расположенными вихревыми эжекторами. Рабочей жидкостью в эжекторах является легкая газойлевая фракция, полностью исключающая водяной пар. При такой системе эжекции полностью исключается также водяной пар, подаваемый обычно вниз колонны, и стриппинги, так как система струйных и вихревых эжекторов способна поддерживать остаточное давление наверху колонны около 15 мм рт.ст. (2 кПа), что вполне обеспечивает вакуумную ректификацию без подачи водяного пара. Таким образом, система жидкостной эжекции – экологически самая совершенная.

Создание вакуума в колонне взаимосвязано с подачей водяного пара в колонну, так как чем больше пара, тем больше вынос газойлевых фракций (в степени 0,42 – см. формулу) через верх колонны и тем больше расход энергоресурсов на создание вакуума в колонне. Поэтому появилось решение: в колонну водяной пар не подавать и эжектором создавать пониженное остаточное давление наверху колонны (4–5 мм рт. ст., или 0,6–0,7 кПа).

Таблица 4.3. Сравнительные характеристики «мокрой» и «сухой» перегонки для двух НПЗ

Показатели	НПЗ-1		НПЗ-2	
	МВП	СВП	МВП	СВП
Производительность, $м^3$/сут	4740	4210	7100	7100
Выход УВГ, % (об.)	64,4	63,3	62,2	64,9
Температура, °С: верха колонны на входе сырья	 104 403	 104 404	 104 366	 104 404
Давление в зоне питания, кПа	17,1	4,9	7,6	4,1
Конец кипения УВГ, °С	571	571	532	566
Расход пара, т/ч: вниз колонны на эжекторы	 8,6 4,2	 – 1,9	 2,3 6,0	 – 3,3

Вакуумная перегонка без водяного пара была названа "сухой вакуумной перегонкой" (СВП) в отличие от "мокрой вакуумной перегонки" (МВП), когда колонна работает с вводом водяного пара.

В табл. 4.3 для двух НПЗ приводится сравнение "мокрой" и "сухой" перегонки.

4.1.3. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

Вопросы аппаратурного оформления вакуумных колонн имеют большое значение. Рассмотрим основные узлы колонны.

Т р а н с ф е р н ы й т р у б о п р о в о д играет важную роль, так как от его конструкции зависит количество вносимого в колонну тепла (глубина испарения в пределах печи). Оптимальные его параметры: удельная массовая скорость – не более 120 кг/($м^2$·с), общая приведенная длина – не более 40 м и отсутствие резких поворотов, особенно подъемов. Подробный расчет трансферного трубопровода изложен в работе [3], а упрощенный расчет может быть выполнен с помощью графика, показанного на рис. 4.5. На нем по оси абсцисс отложено произведение удельной массовой скорости потока сырья в трансферном трубопроводе $g_{уд}$ [в кг/($м^2$·с)] на приведенную длину трубопровода $L_{пр}$ (в м). По этому произведению находят на оси ординат величину падения температуры потока мазута между печью и колонной.

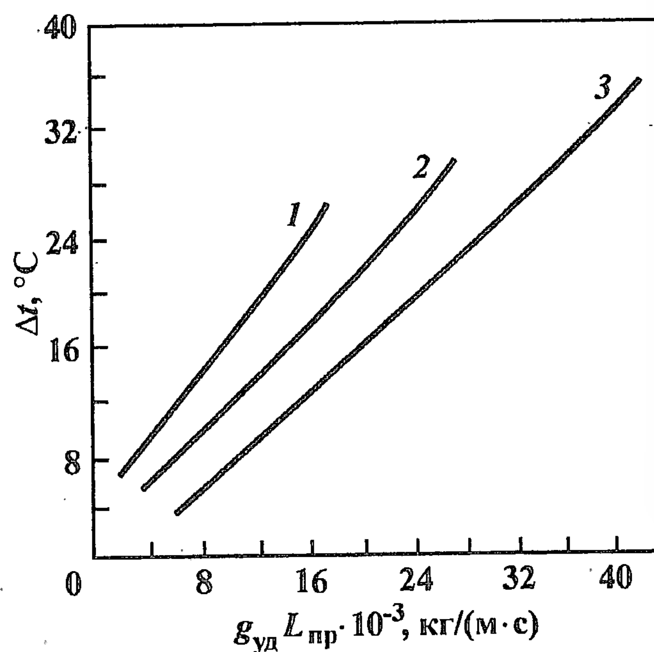


Рис. 4.5. График для определения перепада температур между печью и вакуумной колонной для мазутов плотностью:
1 – 880 кг/$м^3$; *2* – 900 кг/$м^3$; *3* – 930 кг/$м^3$

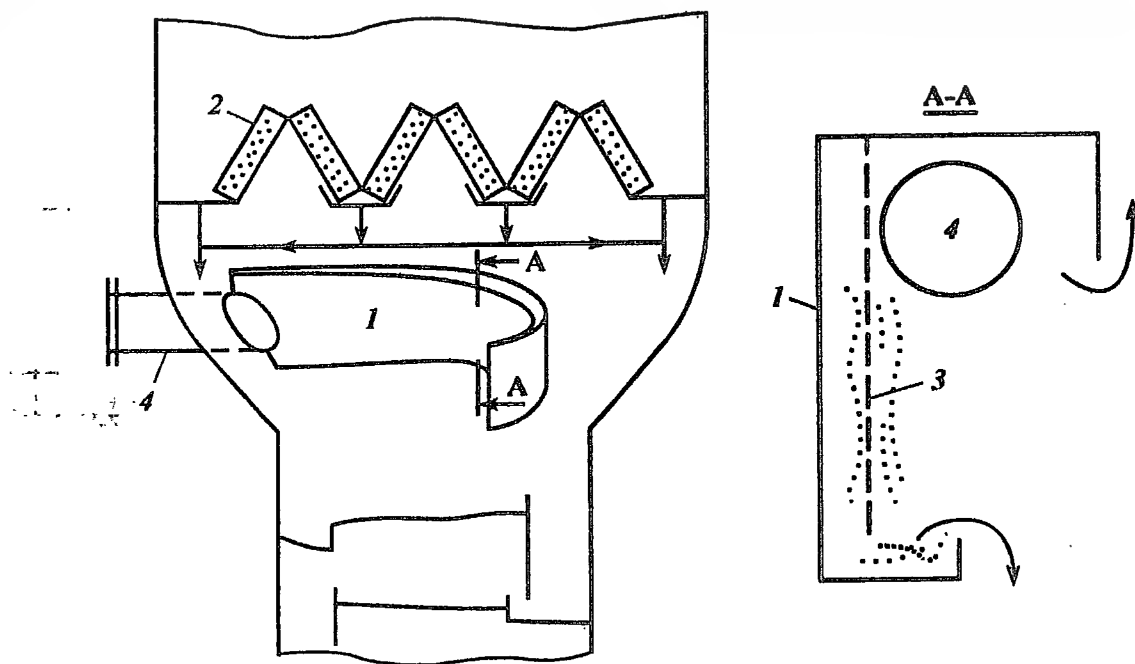


Рис. 4.6. Узел ввода сырья в вакуумную колонну:
1 – распределительная улита; *2* – зигзагообразный каплеуловитель; *3* – перфорированная ложная стенка; *4* – труба для ввода сырья

Узел ввода и сепарации фаз сырья призван эффективно отделить паровую фазу от жидкой и уловить уносимые паровой фазой капли жидкости. Такой узел схематически показан на рис. 4.6 [44, 45]. Улита *1* сделана так, что парожидкостной поток из трубы *4* прижимается центробежной силой к решетчатой стенке *3*. Жидкая фаза сквозь отверстия этой решетки проходит в межстеночное пространство и стекает вниз, а паровая фаза поднимается вверх. Над улитой расположен сетчатый каплеотбойник с наклонными пакетами. Уловленные капли жидкости стекают по пакетам вниз и по трубам направляются в отгонную часть.

Контактные устройства – это основной конструктивный узел колонн. Они бывают в виде тарелок и насадок. Тарелки применяются клапанные и ситчатые с отбойными элементами, причем клапанные лучше по эффективности, но хуже по гидравлическому сопротивлению, а ситчатые – наоборот. Насадки применяются регулярные. Их начали применять в 70-х годах, в настоящее время их закладывают в проекты многих новых колонн. Они хороши тем, что имеют очень низкое гидравлическое сопротивление и высокую эффективность. Но есть у них и много нерешенных проблем, среди которых:

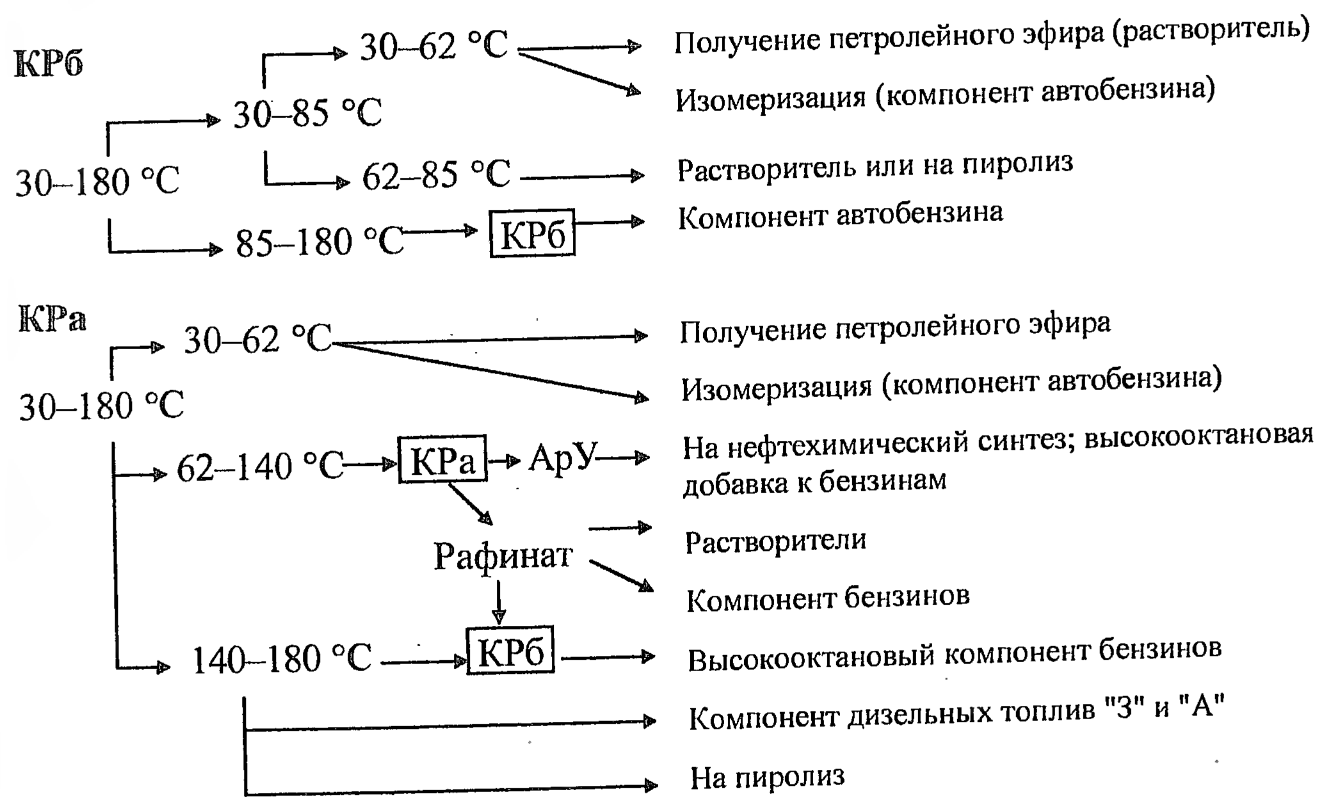
- обеспечение равномерного пленочного орошения пакетов насадки по площади 50–70 м^2 и сохранение этой равномерности по высоте;
- определение показателей работы насадки в конденсационных секциях ВЦО и ПЦО (удельный теплосъем, захлебывание и т.д.).

Сборник остатка внизу колонны влияет на работу отгонной части: раскачивание уровня жидкости в сборнике, вспенивание и др. пагубно отражаются на работе нижних тарелок отгонной секции. Для предотвращения этого предложен ряд мер: установка сеток над уровнем жидкости, маточник для ввода водяного пара над уровнем жидкости, стабилизация уровня гидрозатворным устройством и др.

4.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ БЕНЗИНА

Среди вторичных процессов каталитический риформинг (КР) занимает второе место и составляет в США 22 % от объема первичной перегонки нефти (в России – 9 %).

Существует два варианта КР: на получение высокооктанового бензина (КРб) и на получение ароматических углеводородов (КРа). Для этих двух вариантов исходный бензин 30–180 °С разделяется на разные узкие фракции, что видно из следующей схемы:



4.2.1. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ НА ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗИНА

Сырье для КРб – это обычно фракция 85–180 °С. Легкая фракция НК – 85 °С для процесса нежелательна, так как в ней мало углеводородов C_6 и она дает большой выход газа C_1–C_4; фракция же выше 180 °С дает большой выход кокса. Если начало кипения целевой фракции не 85 °С, а выше, то процесс идет селективнее, что видно из рис. 4.7.

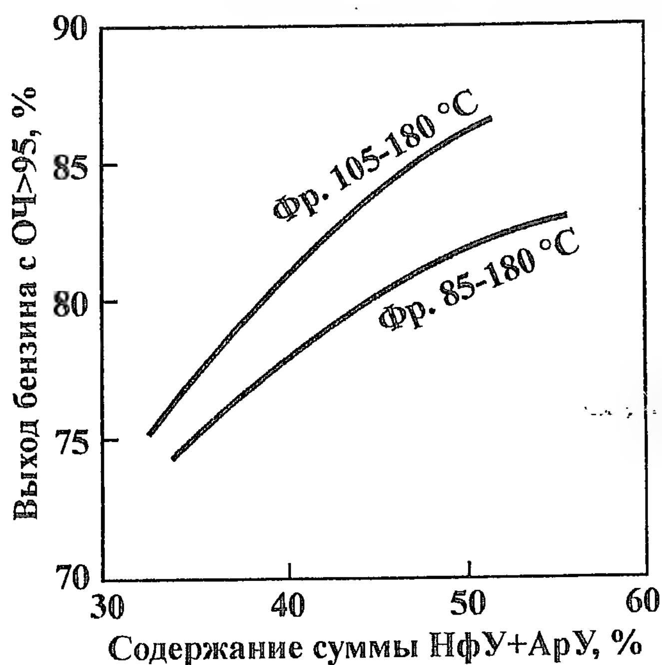


Рис. 4.7. Зависимость выхода высокооктанового бензина от содержания суммы нафтеновых и ароматических углеводородов в сырье (для двух образцов сырья, различающихся по температуре начала кипения)

Для фракции 105–180 °С выход высокооктанового бензина в среднем на 3–5 % выше, чем для фракции 85–180 °С при том же групповом составе исходного бензина.

Предпочтительный групповой состав исходного бензина – преобладание парафино-нафтеновых углеводородов.

Процесс каталитического риформинга предъявляет высокие требования к качеству исходного сырья, в частности по содержанию в нем серы, азота и влаги:

- содержание серы в сырье допускается не более $1 \cdot 10^{-4}$ % (1 мг/кг), поэтому в составе установок КР всегда есть блок гидроочистки сырья (бензина), с тем чтобы довести содержание серы до нормы;
- содержание азота допускается не более $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ %, так как азот (особенно азотистые основания) является ядом для катализаторов, разрушающим их кислотные центры;
- содержание влаги в сырье ограничивается величиной не более $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ %, поскольку влага вымывает галоген, которым обрабатывается катализатор, и образует хлороводородную кислоту.

Катализаторы процесса каталитического риформинга – так называемые металлонанесенные, бифункционального типа (кислотная основа с нанесенным на нее металлом).

Кислотная основа – это либо оксид алюминия, либо цеолит, а в качестве активных металлов используются платина, палладий, рений, ирридий и др.

Роль кислотной матрицы: на кислотных центрах идут карбонийионные реакции изомеризации циклогексана, гидрокрекинг и изомеризация *н*-алканов. Для усиления кислотных свойств катализатор обрабатывают сильными кислотами (хлористоводородной, фтористоводородной) во время регенерации.

Роль металла: он катализирует реакции дегидрирования циклоалканов, дегидроциклизации *н*-алканов и гидрирования ненасыщенных углеводородов.

Марки катализаторов: катализаторы 60-х – 70-х годов – АП-56 и АП-64, содержащие 0,6–0,65 % платины и с соотношением платина : хлор – 1:1; современные катализаторы серии КР (КР-104, КР-108 и др.) – это полиметаллические катализаторы, содержащие 0,3–0,4 % платины, а также рений, ирридий и другие металлы в долях процента.

На рис. 4.8 показано потребление различных марок катализаторов по годам, наглядно показывающее резкое убывание потребления марок АП-56 и АП-64 и быстрое нарастание потребления катализаторов серии КР.

О преимуществе катализаторов КР свидетельствуют также данные, приведенные в табл. 4.4.

Преимущества катализаторов КР очевидны: ниже давление в процессе (меньше энергозатраты), больше выход ароматики и больше съем готового продукта с 1 кг катализатора. Кроме того, катализатор КР стабильнее, работает при температуре на 20–30 °С ниже (470–500 °С) и значительно дешевле; работает без регенерации 2–3 года.

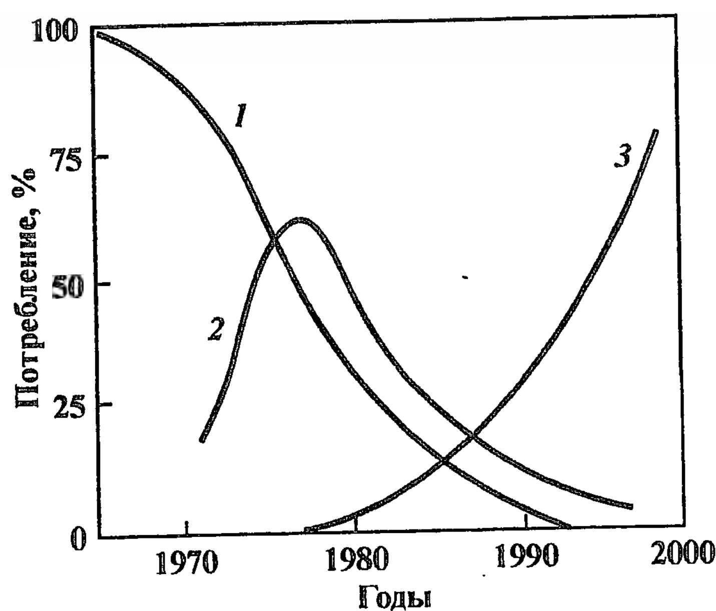


Рис. 4.8. Потребление различных типов катализаторов по годам:
1 – АП-56; *2* – АП-64; *3* – катализаторы серии КР

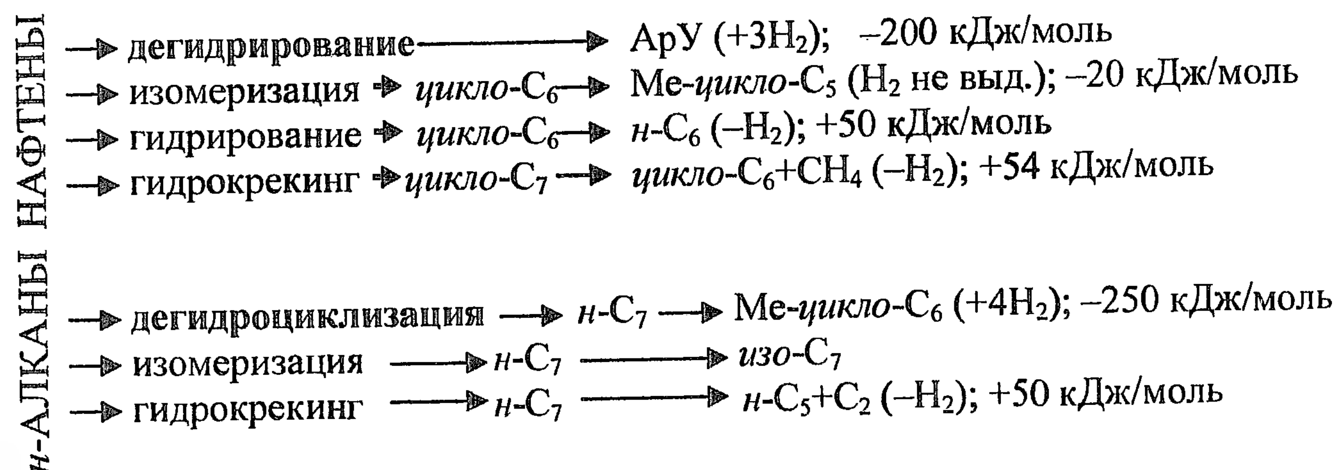
Регенерация катализатора производится по окислительно-восстановительному механизму:

- выжигание кокса кислородсодержащим газом (0,5–2,0 % кислорода) при 250–300 °С с последующим поднятием температуры до 400 °С;
- прокалка инертным газом при 500 °С;
- восстановление водородом при этой температуре с хлорированием.

Таблица 4.4. Сравнительные характеристики катализаторов

Показатели	АП-56	АП-64	КР
Давление процесса, МПа	3,0	2–2,5	1,5–1,8
Сумма АрУ, %	26	30	34
Съем продукта с 1 кг катализатора, т/кг	40–45	55–60	70–100

Химизм процесса каталитического риформинга довольно сложен, но в основном он сводится к реакциям нафтенов и *н*-алканов. Реакции, которым подвергаются углеводороды, могут быть представлены следующей схемой:



Главные реакции – это дегидрирование нафтенов и дегидроциклизация *н*-алканов, а остальные реакции – побочные (изомеризация, гидрокрекинг, гидриро-

Рис. 4.9. Принципиальная схема установки каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина на стационарном катализаторе:

Р-1 – реактор гидроочистки; Р-2, -3, -4 – реакторы риформинга; П-1, -2, -3 – трубчатые печи; РК-1, -2 – ректификационные колонны; А – адсорбер; СО – секция очистки газов; Е-1, -3 – сепараторы высокого давления; Е-2, -4 – сепарационные емкости колонн; Т – теплообменники; Х – холодильники; Н – насосы; К-1, -2 – компрессоры;

п о т о к и: *I* – бензин 85–180 °С; *II* – ВСГ; *III* – гидроочищенный катализат; *IV*, *XI* – углеводородные газы; *V* – отдув ВСГ; *VI* – гидроочищенный бензин на риформинг; *VII* – риформированный катализат; *VIII* – жидкая фаза; *IX* – ВСГ на очистку; *X* – нестабильный катализат риформинга; *XII* – сжиженный газ; *XIII* – стабильный высокооктановый бензин; *XIV* – товарный ВСГ

холодильники; Н – насосы; К-1, -2 – компрессоры;
п о т о к и: *I* – бензин 85–180 °С; *II* – ВСГ; *III* – гидроочищенный катализат; *IV*, *XI* – углеводородные газы; *V* – отдув ВСГ; *VI* – гидроочищенный бензин на риформинг; *VII* – риформированный катализат; *VIII* – жидкая фаза; *IX* – ВСГ на очистку; *X* – нестабильный катализат риформинга; *XII* – сжиженный газ; *XIII* – стабильный высокооктановый бензин; *XIV* – товарный ВСГ

вание). Побочной и вредной является реакция уплотнения с образованием кокса. Для ее подавления используется повышенное давление водорода.

Образующиеся ароматические углеводороды подвергаются изомеризации, деалкилированию и диспропорционированию.

Схема процесса и режим. Принципиальная схема процесса показана на рис. 4.9. Она состоит из четырех блоков:

- блок гидроочистки бензина до содержания серы не более 1 мг/кг;
- реакторный блок, предназначенный для нагрева и конверсии сырья; нагрев осуществляется перед каждым из трех реакторов из-за эндотермичности (в среднем) реакций; реакторы загружаются катализатором в соотношении 1:2:4; чтобы поддержать примерно равную конверсию по реакторам;
- блок сепарации парогазовой фазы от жидкой, состоящий из регенеративного теплообменника, холодильника и сепаратора высокого давления, где отделяется водородсодержащий газ (ВСГ), а жидкая фаза дросселируется и поступает в сепаратор низкого давления для отделения углеводородного газа;
- блок стабилизации бензина, где в колонне стабилизации получают стабильный бензин и побочные продукты гидрокрекинга – сжиженный газ и углеводородный газ.

Сырье по обычной схеме проходит гидроочистку, стабилизуется в колонне РК-1 и поступает на блок риформинга.

Блок риформинга включает в себя три реактора со стационарным слоем катализатора, имеющие разные объем загрузки катализатора. Перед каждым реактором бензин нагревается в трехсекционной печи, а после выхода из третьего реактора он проходит регенеративные теплообменники Т-3 и охлаждается для отделения водородсодержащего газа. ВСГ проходит осушку в адсорбере А, после которого частично направляется на циркуляцию. Катализат идет на стабилизацию, после чего получают стабильный высокооктановый бензит *XIII*.

Температура в реакторах составляет 470–510 °С для катализатора КР (для АП-64 она равна 485–530 °С). Указан интервал температур, так как температура растет от реактора к реактору. По мере закоксовывания катализатора приходится постепенно повышать температуру, чтобы поддерживать конверсию на прежнем уровне.

Давление для основных реакций дегидрирования и дегидроциклизации чем ниже, тем лучше (селективнее процесс). Повышенное давление используется для подавления реакций полимеризации и конденсации (коксования). Как уже отмечалось, для современных катализаторов КР давление ниже (1,8–2,0 МПа), чем для применявшихся ранее катализаторов АП (3,0–3,5 МПа).

Объемная скорость подачи сырья составляет 1,3–2,0 $ч^{-1}$, т.е. 1 $м^3$ сырья на 1 $м^3$ катализатора в час, считая на всю загрузку катализатора.

Кратность циркуляции ВСГ поддерживается на уровне 6–10 моль/моль (900–1500 $нм^3$ ВСГ на $м^3$ сырья). Такая большая кратность нужна для того, чтобы поддерживать в системе высокое парциональное давление водорода и тем самым подавлять побочные реакции уплотнения.

Итогом процесса КРб являются следующие продукты:

- стабильный высокооктановый бензин с выходом 77–83 %, содержащий до 50 % АрУ, имеющий ОЧи = 94÷96 и служащий базовым компонентом для автомобильных бензинов Аи-93 и Аи-98;
- головка стабилизации (сжиженный газ) с выходом 5–6 %, идущая на газофракционирующую установку для получения индивидуальных углеводородов C_3, C_4 и C_5;
- углеводородный газ с выходом 7–11 %, идущий на те же цели или сжигаемый как топливо;
- водородсодержащий газ с выходом 5–6 %, содержащий чистого водорода 70–80 % (об.) и используемый как реагент в гидрогенизационных процессах (гидроочистка, гидрокрекинг, гидроизомеризация).

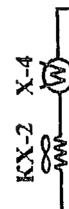
Наряду с процессом КРб со стационарным слоем катализатора уже почти четверть века существует процесс с движущимся слоем катализатора, впервые реализованный в промышленности в 1971 г. За эти годы построены и успешно работают в мире около 130 таких установок и еще более 45 строятся (фирма "UOP", США).

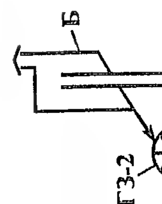
Первая установка, закупленная во Франции в 1980 г. тогда еще СССР, была построена и пущена в Баку (ЛФ-35-11/1000). Схема этой установки показана на рис. 4.10. Она включает в себя пять блоков:

- блок гидроочистки (ГО), назначение – см. выше;
- реакторный блок, принципиально отличный от стационарного: один вертикальный реактор представляет собой как бы поставленные друг на друга секции, между которыми продукт отводится в печь для догрева, а катализатор движется сплошным слоем от верхней секции к нижней, откуда непрерывно выводится на регенерацию;
- регенераторный блок, куда из нижней секции реактора выводится закоксованный катализатор через шлюзовую камеру (ГЗ-1) и где в определенном режиме выжигается кокс и катализатор хлорируется; затем по вертикальному стояку катализатор поднимается в приемный бункер Б, откуда через шлюзовую камеру ГЗ-2 он поступает в верхнюю секцию реактора;
- блок сепарации продуктов реакции; вначале в холодном сепараторе низкого давления Е-3 (давление в реакторе низкое – 0,4–0,5 МПа, и при таком давлении отделить чистый ВСГ нельзя), а затем (после сжатия компрессором К-2 и охлаждения) – в холодном сепараторе высокого давления Е-4 отделяется ВСГ, а жидкие фазы из двух сепараторов направляются на стабилизацию;
- блок стабилизации бензина по обычной схеме.

Преимущества установок с движущимся слоем катализатора:

- низкое давление в реакторе (0,35–0,50 МПа);
- повышенная объемная скорость подачи сырья (2,0–2,2 $ч^{-1}$);
- низкая кратность циркуляции водородсодержащего газа (1–2 моль/моль);
- выход стабильного высокооктанового бензина на 3 % больше, чем в процессе со стационарным слоем катализатора;
- более высокое октановое число готового бензина (ОЧи = 103).





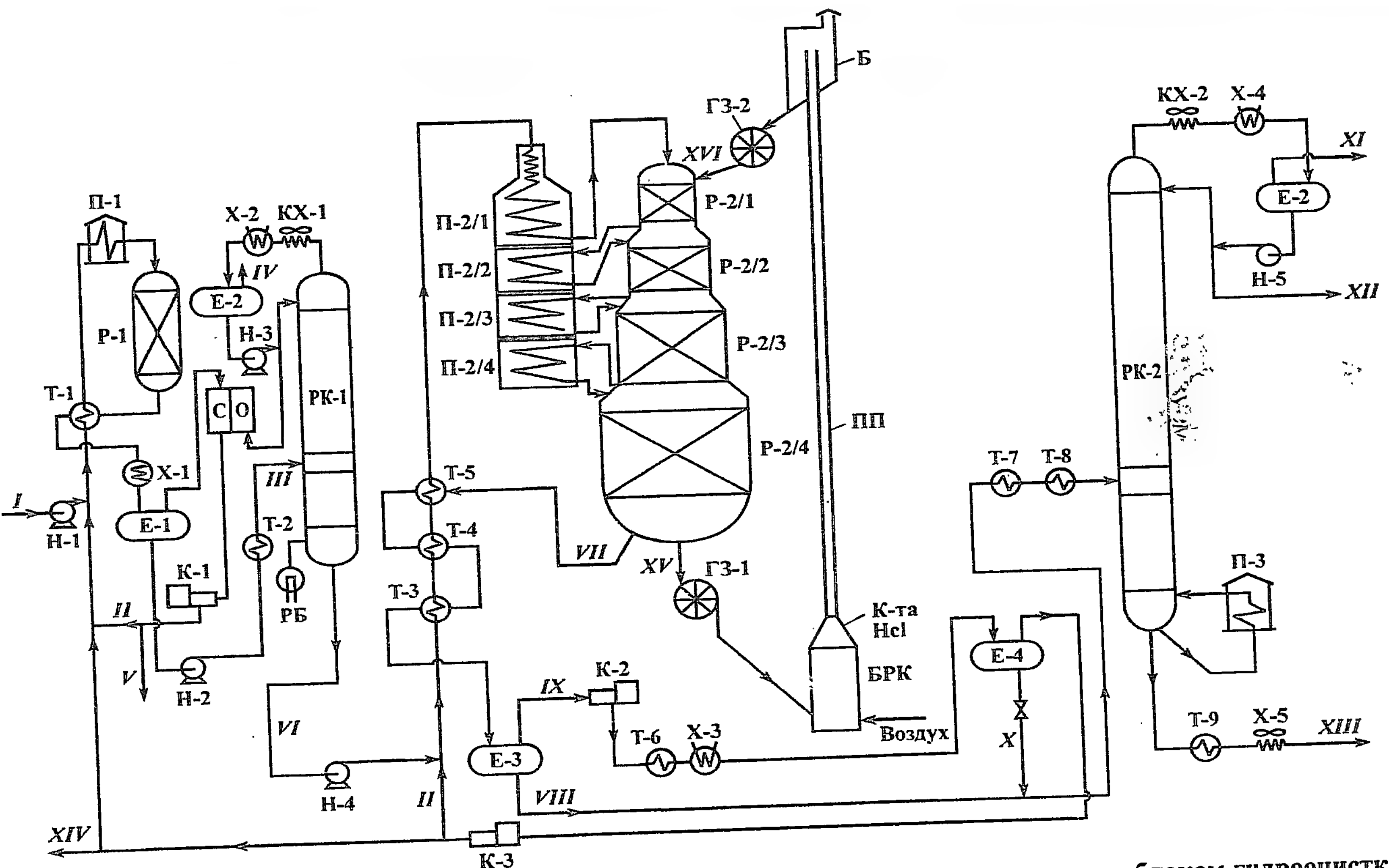


Рис. 4.10. Схема установки каталитического риформинга бензина с движущимся слоем катализатора и блоком гидроочистки:
Р-1 – реактор гидроочистки; Р-2/1–Р-2/4 – секции реактора риформинга; П-1 – печь блока гидроочистки; П-2/1–П-2/4 – секции печи реактора риформинга; П-3 – печь подвода тепла внизу колонны стабилизации; РК-1, -2 – ректификационные колонны стабилизации; СО – ступень очистки газов от сероводорода; ГЗ-1, -2 – гидрозатворы на потоке катализатора; ПП – пневмоподъемник; БРК – блок регенерации катализатора; Б – бункер; Е-1, -3, -4 – сепараторы высокого давления; РБ – ребойлер; остальные обозначения – см. рис. 4.9;
п о т о к и: *I* – бензин 85–180 °С; *II* – ВСГ; *III* – жидкая фаза катализата; *IV*, *XI* – углеводородный газ; *V* – отдув ВСГ; *VI* – очищенный от серы бензин; *VII* – катализат риформинга; *VIII* – жидкая фаза из горячего сепаратора; *IX* – паровая фаза в смеси с ВСГ из горячего сепаратора; *X* – жидкая фаза из холодного сепаратора; *XII* – сжиженный газ; *XIII* – стабильный высокооктановый бензин; *XIV* – товарный ВСГ; *XV* – закоксованный катализатор; *XVI* – регенерированный катализатор

Блок гидроочистки представлен здесь реактором Р-1, сепаратором Е-1, сепарационной колонной РК-1 и ступенью очистки газов СО.

Поступающий на блок риформинга бензин проходит регенерационные теплообменники и поступает в печь П-2/1 и затем в реактор Р-2/1. После этого он проходит остальные три секции печи, подогреваясь между ступенями реактора, и остальные секции реактора (Р-2/2, Р-2/3, Р-2/4) и поступает в сепаратор Е-3 после теплообменника Т-3 (т.е. еще в горячем состоянии). Из сепаратора Е-3 жидкая фаза идет в стабилизационную колонну РК-2, а паровая – на дожимной компрессор К-2, после которого с давлением 1,5–1,8 МПа паровая фаза охлаждается в теплообменнике Т-6 и холодильнике Х-3 и поступает в сепаратор Е-4. В сепараторе Е-4 отделяется водородсодержащий газ, откачиваемый компрессором К-3, а жидкая фаза поступает в стабилизационную колонну РК-2.

Катализатор пересыпается из секции в секцию реактора так, чтобы пары сырья направить в печь П-2/2, а затем в П-2/3 и в П-2/4 на догревание; сам же катализатор через гидрозатворные пересыпанные устройства направляется в следующую секцию Р-2/2, а затем в Р-2/3 и в Р-2/4. Пройдя все секции, катализатор из нижней секции Р-2/4 выходит на регенерацию. Для этого он проходит гидрозатвор ГЗ-1 и поступает в блок регенерации катализатора (БРК), где кислородом воздуха с его поверхности выжигается кокс, после чего катализатор обрабатывают крепкой хлороводородной кислотой. Из БРК по пневмоподъемнику (ПП) катализатор поднимается в бункер Б и из него через гидрозатвор ГЗ-2 поступает в верхнюю секцию реактора Р-2/1.

Катализатор – цеолитсодержащий шариковый (диаметр шариков 2 мм), что дает ему хорошую подвижность при движении слоя; полный цикл его работы – 3–7 дней. Тип катализатора – R-20 и R-34.

Регенерация катализатора ведется при атмосферном давлении, поэтому на выходе из реактора и на входе в реактор стоят шлюзовые камеры (ГЗ-1 и ГЗ-2), отражающие от попадания ВСГ в блок регенерации.

Ориентировочный режим работы установки следующий:

Температура, °С:
- в реакторе гидроочистки 340
- на выходе из печи П-2/1 500
- на входе в печь П-2/2 480
- на выходе из печи П-2/4 520

Давление, МПа:
- внизу Р-2/4 0,8
- в сепараторе Е-4 2,5

Продолжительность цикла циркуляции катализатора, сут 3,0
Соотношение загрузки катализатора по секция реактора 1:2:3,5:5
Отношение водород: углеводороды в ВСГ 2,5
Скорость регенерации катализатора, кг/ч 1800
Октановое число стабильного катализата (исследовательский метод) 102

В табл. 4.5 приведены сравнительные данные по двум процессам – со стационарным и с движущимся слоем катализатора, а также данные по годам о совершенствовании второго процесса.

Таблица 4.5. Сравнительные данные по двум процессам каталитического риформинга

Показатели	Стационарный слой катализатора	Движущийся слой катализатора		
		1971 г.	1980 г.	1990 г.
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1,3–2,0	1,0–1,5	1,5–2,0	1,8–2,2
Давление в реакторе, МПа	3,5	2,1	0,88	0,35
Кратность циркуляции ВСГ, моль/моль	6–10	4–6	3–4	1–3
ОЧи риформата без ТЭС	94–96	95–98	100–103	100–104
Период циркуляции катализатора, сут.	–	30	7	3
Скорость выжига кокса, кг/ч	–	90	200–900	450–2270
Выход, %:				
стабильного бензина	80	82	84	86
сжиженный газ + углеводородный газ	18,5	–	–	11,8
чистого H_2	1,5	–	–	2,2

Не комментируя цифры, можно в общем сказать, что процесс с движущимся слоем катализатора имеет несомненные и большие преимущества и за ним будущее. В дополнение к приведенным данным на рис. 4.11 показаны кривые зависимости выхода качественного бензина (в октано-баррелях на 100 баррелей сырья) от ОЧи бензина для трех случаев: стационарный слой катализатора, движущийся слой при 0,88 МПа и то же при 0,35 МПа. Видна тенденция роста ОЧи и выхода бензина с уменьшением давления при переходе на процесс с движущимся слоем.

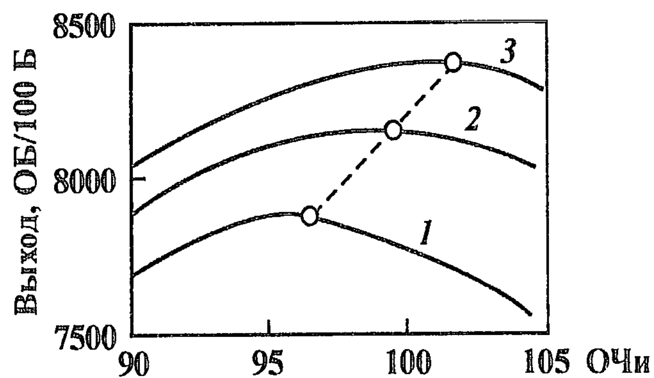


Рис. 4.11. Зависимость выхода в октано-баррелях (ОБ) на 100 баррелей сырья от ОЧи бензина без ТЭС:

1 – стационарный слой катализатора; *2* – движущийся слой катализатора при 0,88 МПа; *3* – то же при 0,35 МПа

Учитывая эти преимущества, фирма "UOP" рекомендует все установки со стационарным слоем реконструировать в установки с движущимся слоем в три стадии:

- 1-я стадия – заменить теплообменник объединенного сырья на вертикальный типа "Пакинокс", чтобы снизить перепад давления в реакторном блоке;
- 2-я стадия – заменить существующие реакторы на один четырехступенчатый вертикальный реактор с установкой дополнительной печи;
- 3-я стадия – добавить блок непрерывной регенерации катализатора и заменить катализатор на новый.

Таблица 4.6. Материальный баланс процесса риформинга

Показатели	%	Тыс. т/год
Взято:		
сырья (фракция 85–180 °С)	100,0	847,7
Получено:		
углеводородный газ	5,0	63,9
головка стабилизации	4,3	38,3
стабильный бензин	85,6	703,0
ВСГ	5,1	42,5
Итого	100,0	847,7

Материальный баланс процесса риформинга для одной из установок приведен в табл. 4.6.

4.2.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ НА ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Назначение этого типа установок (КРа) – получение в чистом виде АрУ для нефтехимии. В нашей стране около 50 % всего бензола и 90 % толуола и ксилолов получают на установках КРа.

Требования к сырью и используемые катализаторы для процессов КРа – такие же, как для КРб.

Реакторная часть установки также аналогична таковой для процесса КРб. Отличие состоит только в схеме разделения продуктов реакции.

Исходным продуктом блока выделения ароматики является стабильный высокооктановый бензин (поток *XIII* на рис. 4.9 и 4.10). На рис. 4.12 показана полная схема разделения ароматики.

Здесь поток *I* – это стабильный бензин, содержащий 35–40 % АрУ. Он проходит колонну *1*, отделяющую легкую фракцию до 60–70 °С, а затем поступает в экстракционную (абсорбционную) колонну *2*, в которой раствором диэтиленгликоля (ДЭГ) $CH_2OH–CH_2OH$) экстрагируется вся ароматика. Сверху из экстрактора *2* уходит рафинатный раствор, содержащий немного ДЭГ, который затем реэкстрагируется водой в колонне *4*, а рафинат *III* идет на дальнейшее использование. Снизу экстрактора *2* насыщенный ароматикой раствор ДЭГ идет на регенерацию. Снизу колонны-регенератора *3* регенерированный ДЭГ *V* идет на охлаждение, после чего возвращается на экстракцию.

Сверху регенератора *3* уходит концентрат ароматики со следами ДЭГ, который также реэкстрагируется водой. Водные растворы ДЭГ из колонн *4* и *5* идут на упарку; упаренный до нужной концентрации ДЭГ *V* возвращается в процесс экстракции ароматики.

Концентрат ароматики *IV* поступает в колонны *6* и *7*, где из него выделяется бензол *VI* и толуол *VII*, а снизу колонны *7* ксилольная фракция идет на разделение изомеров C_8.

Разделение изомеров C_8 – задача очень сложная, поскольку температуры кипения их очень близки (табл. 4.7).

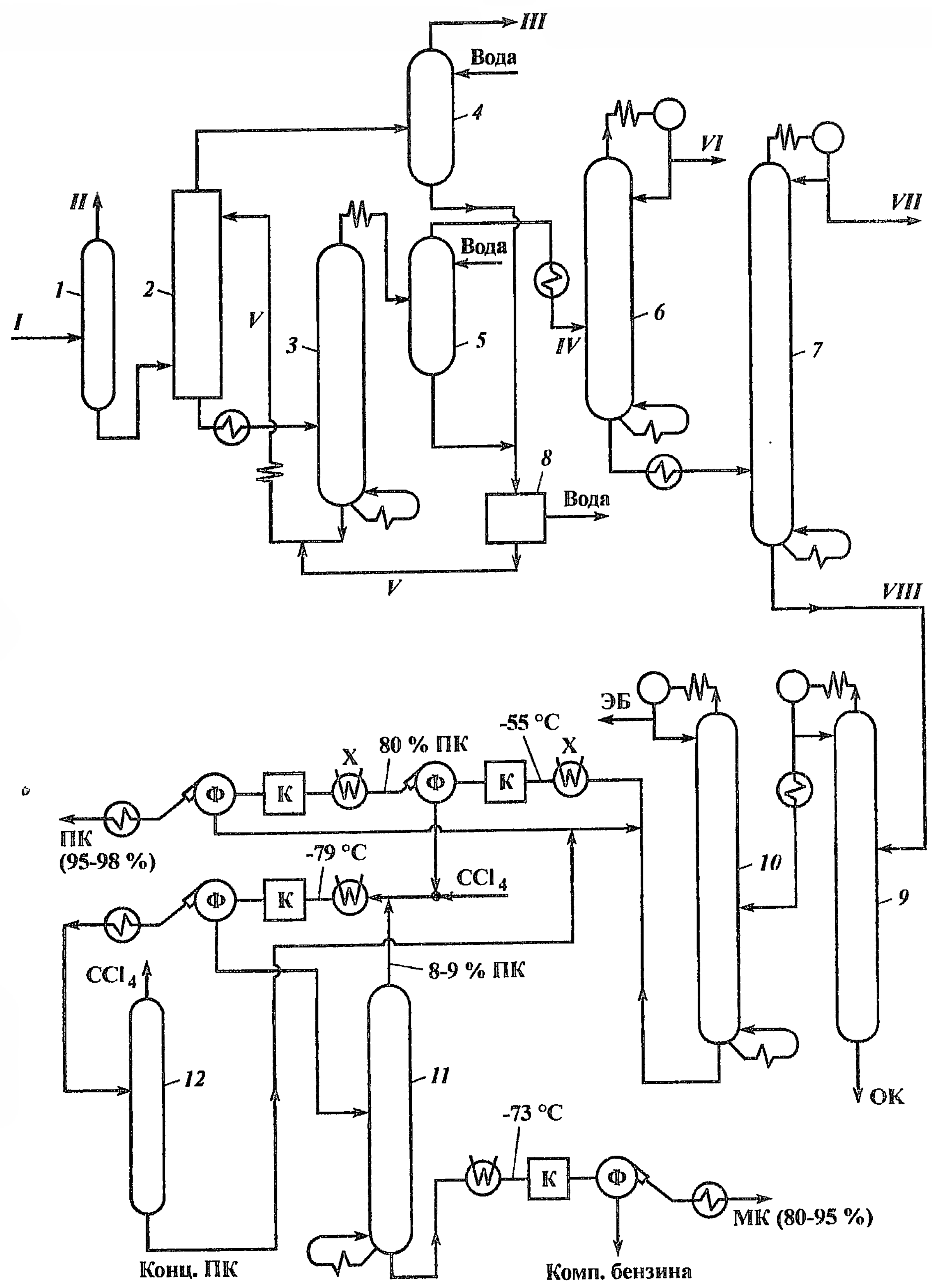


Рис. 4.12. Блок выделения и разделения ароматики (C_6, C_7 и C_8) установки каталитического риформинга для получения ароматических углеводородов:

1 – колонна стабилизации; *2* – экстрактор ароматики; *3* – десорбер; *4*, *5* – реэкстракторы ДЭГ; *6* – бензольная колонна; *7* – толуольная колонна; *8* – упарка водного раствора ДЭГ; *9* – *о*-ксилольная колонна; *10* – этилбензольная колонна; *11* – *м*-ксилольная колонна; *12* – колонна отделения тетрахлорида углерода;

Х – холодильник; К – кристаллизатор; Ф – фильтр; ЭБ – этилбензол; ОК – *о*-ксилол; МК – *м*-ксилол; ПК – *п*-ксилол;

п о т о к и: *I* – стабильный бензин риформинга; *II* – легкая фракция; *III* – рафинат; *IV* – концентрат ароматики; *V* – абсорбент (ДЭГ); *VI* – бензол; *VII* – толуол; *VIII* – концентрат изомеров C_8

Таблица 4.7. Характеристики АрУ, выделяемых в процессе КРа

Углеводороды	Плотность, кг/м^3	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
Этилбензол	867	136,2	–95,1
n-Ксилол	861	138,4	+13,2
м-Ксилол	864	139,1	–48,0
о-Ксилол	880	144,4	–25,2

Выход продуктов при выделении ароматики следующий:

- бензол – 4–7 % (идет на производство пластмасс и красителей);
- толуол – 10–17 % (идет на выработку взрывчатых веществ и на др. цели);
- ксилолы (в сумме) – 14–18 % (идут на производство пластмасс);
- рафинат – 52–70 %.

Ксилольная фракция состоит из этилбензола и трех изомеров ксилола, и все они близки по плотности и температуре кипения. Существенно лишь отличаются температуры плавления. Поэтому их разделение на индивидуальные углеводороды строится на двух принципах: сначала сверхчеткой ректификацией отделяют этилбензол от *о*-ксилола, а затем кристаллизацией в сочетании с комплексообразованием отделяют *м*-ксилол от *n*-ксилола.

В колоннах *9* и *10* с большим числом тарелок вначале выделяют этилбензол и *о*-ксилол, а остаток из колонны *10* подвергают сложной цепочке охлаждения, кристаллизации и фильтрования в сочетании с комплексообразованием с тетрахлоридом углерода при температуре минус 79 °С. После разложения комплекса и отделения тетрахлорида углерода концентрат *n*-ксилола рециркулирует в начало схемы, а концентрат *м*-ксилола идет в колонну выделения тетрахлорида углерода и далее – на кристаллизацию и отделение *м*-ксилола.

Фильтрат этой ступени является низкоконцентрированной смесью ксилолов и используется как компонент бензинов.

Существуют современные схемы отделения *n*-ксилола адсорбцией, что более выгодно энергетически (процесс "Парэкс", США).

Режим экстракции суммы АрУ в колоннах *2* и *3* следующий:

Температура в экстракторе, °С 110–150
Давление в экстракторе, МПа 0,1–0,5
Кратность:
ДЭГ: сырье 12:1
ТЭГ: сырье 8:1
Температура в регенераторе, °С 120–150
Давление в регенераторе, МПа 0,1–0,5
Степень извлечения АрУ, % 95–99
Упарка водных растворов ДЭГ (из колонн *4* и *5*) – до содержания воды, % 5–10

4.3. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Каталитический крекинг (КК) появился в США в начале 40-х годов и за истекшие годы неузнаваемо усовершенствовался. Сейчас это самый массовый процесс получения высокооктанового бензина, газа для синтеза алкилбензина – компонента дизельного топлива и сырья для получения технического углерода. Поэтому он является базовым процессом в схемах глубокой переработки нефти.

В самой крупной нефтяной державе – США – в настоящее время работает более 140 установок КК общей мощностью около 200 млн т/год, т.е. 30 % от мощности первичной перегонки нефти. Россия пока значительно отстает в этом отношении и имеет мощности КК, составляющие примерно 6 % от мощности первичной перегонки нефти. Отсюда и разница в глубине переработки нефти: в США она составляет около 85 %, а в нашей стране – около 60 %.

С химической точки зрения КК – это процесс, где оптимально используются ресурсы водорода исходного сырья при частичном выводе углерода и получении преимущественно ароматических и изоалкановых углеводородов.

Сырье для этого процесса оценивается по фракционному составу, по групповому составу и по содержанию примесей.

П о ф р а к ц и о н н о м у с о с т а в у. Установки КК работают на трех видах сырья – прямогонном, смешанном и остаточном.

Пять типичных вариантов получения сырья для КК показаны на рис. 4.13.

- Вариант 1 – это типовая схема получения прямогонного вакуумного газойля (ВГ) с последующей его гидроочисткой и крекингом. В США по такой схеме работает около 80 установок крекинга.
- Вариант 2 отличается тем, что гудрон после ГВП коксуют и фракцию коксования 350–500 °С смешивают с прямогонным вакуумным газойлем до гидроочистки.
- Вариант 3 – аналог предыдущего, но вместо коксования гудрон подвергают деасфальтизации и полученный деасфальтизат (КК – 350 °С), минуя гидроочистку, подают на крекинг вместе с вакуумным газойлем.
- Вариант 4 – это аналог варианта 1 по основному потоку, но часть мазута (10–20 % от ВГ), минуя ГВП и ГО, подается на крекинг, поэтому этот вариант применим для несернистых и малосернистых мазутов.
- Вариант 5 – крекинг только мазута, прошедшего очистку от серы – гидродесульфаризацию.

На рис. 4.13 возле каждого варианта указан выход бензина (в %) с 1 т нефти при работе по данной схеме. Видно, что минимальный выход – при ведении

Схема процесса	Вариант	Выход бензина с 1 т нефти, %
М → ГВП → ВГ → ГО → КК; ГВП → Гд; ГО → Г Б Д	1	46
М → ГВП → ВГ → ГО → КК; ГВП → Гд → ЗК; ЗК → 350-500 °С → ГО; ЗК → Г Б Д, К; ГО → Г Б Д	2	55
М → ГВП → ВГ → ГО → КК; ГВП → Гд → ДА; ДА → 350 °С-КК → КК; ДА → Асф; ГО → Г Б Д	3	57
М → ГВП → ВГ → ГО → КК; М → КК; ГВП → Гд; ГО → Г Б Д	4	57
М → ГДС → КК; ГДС → Г Б Д	5	58

Рис. 4.13. Пять вариантов схем получения сырья для каталитического крекинга:
ГВП – глубокая вакуумная перегонка; ГО – гидроочистка; КК – каталитический крекинг; ЗК – замедленное коксование; ДА – деасфальтизация; ГДС – гидродесульфаризация;
потоки: М – мазут; ВГ – вакуумный газойль; К – кокс; Асф – асфальтены; Гд – гудрон; Г – газ; Б – бензин; Д – дизельное топливо

процесса по первой схеме, а максимальный – по последней, т.е. выгоднее перерабатывать остаточное или смешанное сырье, хотя это связано с большими трудностями в самом процессе крекинга (увеличение коксования катализатора, отравление его металлами и азотом, рост расхода и т.д.).

Сейчас многие установки, работающие по варианту 1, перешли на крекинг ВГ с концом кипения 550–560 °С, что несомненно увеличивает выход бензина. Много установок переведено на вариант 4 с вовлечением на крекинг до 30 % мазута или деасфальтизата (вариант 3).

Таблица 4.8. Классификация мазутов

Фирма	Тип мазута	Плотность ρ_4^{20}	Содержание металлов, мг/кг	Коксуемость, %	Трудность переработки	Рекомендуемая подготовка
"UOP"	I	< 0,934	< 15	< 4	Относительно легкая	–
	II	0,934–0,966	15–80	4–10	Трудная	–
	III	> 0,966	> 80	> 10	Требует предварительной подготовки	–
"Келлог"	I	–	< 10	< 5	–	–
	II	–	10–30	5–10	–	–
	III	–	30–150	10–20	–	Гидроочистка
	IV	–	> 150	> 20	–	Коксование или ART* с последующей гидроочисткой

* Процесс ART – адсорбционная термодеасфальтизация.

Вариант 4 считается новым, быстро развивающимся направлением в технологии крекинга. Только в США таких установок работает около 50 и в Западной Европе – 30. Мазут (иногда гудрон) добавляют к вакуумному газойлю в количестве от 10 до 30 %, если мазут малосернистый; если же он сернистый, то до смешения с вакуумным газойлем его подвергают гидродесульфаризации.

Две ведущие в технологии крекинга фирмы – "UOP" и "Келлог" – предложили свои классификации мазутов (табл. 4.8).

За рубежом широко применяются процессы облагораживания остаточного сырья (мазута или гудрона), добавляемого в сырье крекинга, – процессы деасфальтизации растворителями, гидрооблагораживания и процесс ART.

Из общего количества установок крекинга в США (140) 52 установки работали с добавлением мазута в сырье, 10 установок – с добавлением рафината деасфальтизации (количество рафината деасфальтизации в сырье – 6–25 %). Эти данные относятся к середине 80-х годов, но они показывают, что деасфальтизационное облагораживание тяжелых остатков уже тогда широко использовалось в технологии крекинга.

Гидрооблагораживание используется двухступенчатое: 1-я ступень – гидродеметаллизация и 2-я ступень – гидросульфаризация.

Из 140 установок каталитического крекинга всего 8 установок работают с подачей гидроочищенного мазута вместе с вакуумным газойлем.

Установки гидрооблагораживания мазута работают под высоким давлением (14–20 МПа) при низких объемных скоростях (0,2–0,7 $ч^{-1}$) и с расходом водорода 100–300 $нм^3/т$ мазута. Выход гидрогенизата (фракция выше 340 °С) составляет на этих установках от 75 до 87 %.

Процесс ART был разработан в 1978–1983 гг. специально для облагораживания сырья крекинга путем термодеасфальтизации тяжелого сырья (от мазута до битуминозного органического вещества с коксуемостью до 12 %).

Таблица 4.9. Качество сырья и материальный баланс процесса ART

Показатели	Проект	Промышленная установка в г. Кетлсбург (2,9 млн т/год)	
Сырье	Мазут аравийский	Мазут	Гудрон
Качество сырья			
Плотность, кг/м^3	982	953	1007
Содержание серы, %	4,34	1,6	2,85
Коксуемость, %	13,3	9,5	17,8
Содержание, мг/кг:			
ванадия	95	102	261
никеля	25	102	261
Материальный баланс			
Сухой газ C_1–C_2	2,74	5,1	5,9
Сжиженный газ C_3–C_4	1,94	4,8	5,6
C_5 – 204 °С	10,7	9,9	13,4
Фр. 204–343 °С	15,1	72,0	9,1
Фр. выше 343 °С	59,4	72,0	50,9
Кокс	10,1	8,3	15,1

В качестве катализатора в этом процессе используется микросферический инертный сорбент на базе каолина, названный АРТСАТ.

Схема установки подобна крекингу с лифт-реактором системы "UOP". В лифт-реакторе сырье при контакте с горячим сорбентом испаряется, подвергаясь минимальной деструкции, и это позволяет максимально сохранить водород в жидких продуктах реакции. Деструкции подвергаются главным образом адсорбируемые на инертном катализаторе асфальто-смолистые вещества. Процесс позволяет удалить из сырья 90–95 % металлов и 60–75 % серы и азота.

Режим процесса: температура – 450–550 °С, давление 0,1–0,2 МПа.

Показатели качества сырья и материальный баланс процесса ART приведены в табл. 4.9.

Таким образом, процесс позволяет получить продукты, среди которых фракция выше 343 °С составляет больше половины, причем в этой фракции мало металлов и она имеет низкую коксуемость, т.е. по качеству близка к вакуумному газойлю.

Бензин и легкий газойль по своему качеству подобны таким же продуктам термокрекинга.

Но, к сожалению, из-за своей громоздкости процесс ART не получил широкого распространения (2–3 установки).

По групповому составу сырье каталитического крекинга – предпочтительно парафино-нафтеновое, поскольку оно дает больший выход бензина и меньше кокса. Ароматика в сырье нежелательна, потому что она дает большой выход кокса.

Наиболее коксогенными факторами, характеризующими качество сырья, являются содержание смол и коксуемость. Поэтому содержание смол в сырье ог-

Таблица 4.10. Влияние группового углеводородного состава сырья на выход продуктов крекинга (катализатор ЦСК, температура 538 °С)

Продукты	Выход продуктов, % (об.) из сырья		
	парафинового	нафтенового	ароматического
Углеводороды C_1–C_2+ H_2^*	2,6	3,2	3,4
Пропан	3,3	2,4	2,0
Пропилен	8,7	6,1	5,5
Изобутан	8,0	7,3	5,9
н-Бутан	2,5	1,9	1,4
Бутилены	12,0	9,8	9,5
Бензин C_5 – 221 °С	73,0	70,0	54,2
Легкий газойль	5,0	10,0	20,0
Тяжелый газойль	2,0	5,0	10,0
Кокс*	4,8	5,4	6,3

*Выход продуктов приведен в % (мас.).

раничивается величиной "не более 1,5 %", а коксуемость – величиной "не более 0,3 %". Но это – для вакуумного газойля; для остаточного сырья нормы на смолы и коксуемость значительно выше, но в этом случае используют специальные широкопористые катализаторы.

Олефины также дают много кокса, поэтому вторичное сырье (в частности, газойль замедленного коксования) добавляют в количестве не более 25 % от прямогонного сырья.

Влияние группового углеводородного состава сырья на выход продуктов крекинга видно из табл. 4.10.

Видно, что групповой углеводородный состав сырья оказывает существенное влияние на результаты крекинга. В большинстве вакуумных дистиллятов, используемых в промышленности, содержание парафиновых углеводородов находится в пределах 15–30 %, нафтеновых 20–30 %, ароматических 15–60 %.

П р и м е с и в сырье оказывают негативное влияние на активные свойства катализаторов. К ним относятся: асфальтены (смолы), полициклическая ароматика, металлы и азот. Соответственно их делят на примеси, дезактивизирующие катализатор обратимо и необратимо.

Обратимую дезактивацию вызывают коксогенные примеси – смолы и полициклическая ароматика (выраженные коксуемостью); от них катализатор легко регенерируется выжиганием кокса.

Металлы и азот дезактивируют катализатор необратимо.

Металлы (главным образом, ванадий и никель), откладываясь в порах катализатора, экранируют активные (кислые) центры, снижают его активность, а отложившийся в порах металл способствует газообразованию. При выжиге кокса металл остается в порах, и поэтому потеря активности катализатора все время нарастает.

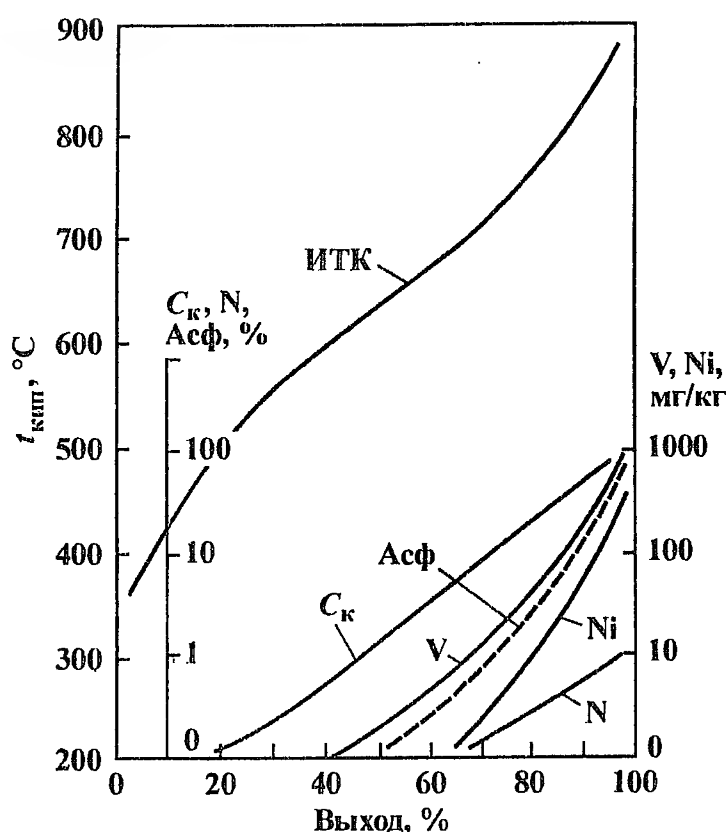


Рис. 4.14. Кривая истинных температур кипения (ИТК) мазута тяжелой арабской нефти и содержание вредных примесей в тяжелых фракциях:
V – ванадий; Ni – никель; N – азот; Асф – асфальтены; $C_к$ – коксуемость

Норма на содержание металлов для вакуумного газойля не более 1,6 мг/кг, а для остаточного сырья – 10–40 мг/кг, но в этом случае используются металлостойкие, широкопористые катализаторы, не снижающие своей активности до содержания металла в катализаторе 10 000 мг/кг, т.е. до 1 %.

Из всех соединений азота самыми сильными ядами катализатора являются азотистые основания (анилин, пиридин, хинолин), потому что они нейтрализуют кислые центры катализатора, и он безвозвратно теряет свои активные каталитические свойства. При содержании в сырье 0,2 % азотистых оснований выход бензина (основной показатель активности катализатора) снижается на 4–5 %.

На рис. 4.14 в качестве примера для арабской тяжелой нефти приведена кривая ИТК мазута и содержание всех вредных примесей в тяжелых фракциях.

Сера сама по себе вредной примесью в процессе не является, однако способствует коксообразованию (катализирует) этот процесс. Главный же ее вред заключается в том, что при выжиге кокса она образует оксиды серы, отравляющие атмосферу, а также переходит в продукты крекинга, требующие после этого гидроочистки.

Поэтому в настоящее время широко используется предварительная гидроочистка сырья крекинга (ВГ или мазута) до содержания серы 0,3–0,4 %. При этом смол остается 0,3 % и коксуемость снижается до 0,2 %, что в результате дает:

- в 1,5 раза уменьшается количество кокса на катализаторе;
- на 2–3 % увеличивается выход бензина;
- отпадает необходимость гидроочистки продуктов крекинга.

Катализаторы крекинга. В настоящее время используются только цеолитсодержащие катализаторы (ЦСКК), включающие в свой состав от 3 до 25 % цеолита типа "Y" в РЗЭ-форме (размер входных окон 0,74 нм, а внутренних полостей 1,2 нм). Матрица ЦСКК – аморфный алюмосиликат или оксид алюминия.

Чистый цеолит не применяется, так как он очень активен, непрочен и дорог, а ввод его в матрицу дает оптимальное распределение кислотных центров (в итоге – лучшую селективность), прочность, термостойкость.

Лучшие микросферические цеолитсодержащие катализаторы имеют следующие свойства:

Содержание, %:	
оксида алюминия	35–40
оксидов РЗЭ	2–4
оксида натрия	0,3–0,4
Насыпная плотность, г/см^3	0,8–0,9
Гранулометрический состав, %:	
фракция до 20 мкм	< 2–3
фракция до 40 мкм	15–25
фракция до 100 мкм	97–98
Прочность на износ, %	> 94–95
Стабильная активность, %	55–60

Основные показатели свойств катализаторов:

Активность (или индекс активности) – выход бензина в % на стандартном сырье и в стандартных условиях.

Равновесная активность – установившаяся в системе в рабочих условиях активность катализатора.

Стабильность – это свойство сохранять активность во времени. *Индекс стабильности* – способность сохранять активность в течение 6 ч в стандартных условиях.

Селективность – это отношение выхода бензина к суммарной конверсии сырья, выраженное в процентах (обычно 50–75 %).

Термостабильность – свойство сохранять активность при многократном нагреве катализатора (выжиге кокса).

Паростабильность – свойство сохранять активность при многократном воздействии водяного пара при 750 °С (крекинг идет в присутствии водяного пара).

Прочность на истирание или удар – это потеря массы катализатора в стандартных условиях за определенное время.

Регенерационная способность – скорость выжига кокса, выраженная в г/(л·ч), но обычно – в кг кокса с 1 т катализатора в час, равная 50–80 кг/(т·ч).

Регенерация катализаторов ведется горячим воздухом при температуре 650–750 °С, причем эта температура регулируется количеством дутья при коэффициенте избытка воздуха 1. При этом часть кокса сгорает до CO_2 (теплота сгорания 33 МДж/кг), а остальной кокс – до CO (теплота сгорания 10 МДж/кг). Обычно в продуктах горения кокса мольное соотношение $CO:CO_2$ равно примерно 1:1.

В закоксованном катализаторе содержится 1,2–2,0 % (мас.) кокса, а после регенерации – не более 0,1 % (стремятся к 0,05 %).

Катализаторы крекинга непрерывно совершенствуются. По последним данным, в ЦСКК вводят до 40 % цеолита типа Фожазит в РЗЭ-форме или в ультрастабильной деалюминированной форме.

Очень важна вторичная пористая структура ЦСКК, так как эти поры (эквивалентный диаметр 100–500 нм) должны обеспечить транспорт больших молекул сырья к цеолитным кристаллам.

Для крекинга остаточного сырья катализатор, кроме всего прочего, должен быть стойким к дезактивации металлами, термо- и паростабильным, давать малый выход кокса и быть дешевым (так как растет его расход из-за дезактивации).

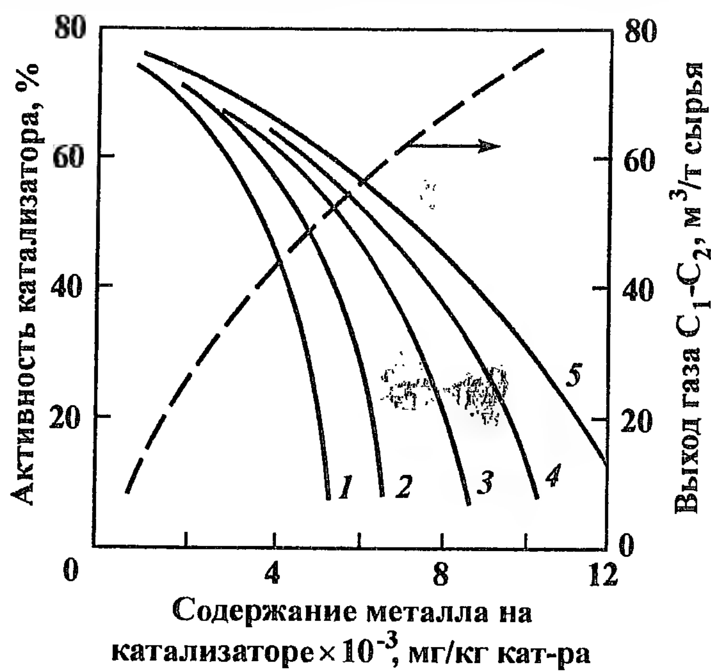


Рис. 4.15. Зависимость активности цеолитсодержащего катализатора крекинга (ЦСКК) и выхода сухого газа от содержания металла на катализаторе:

1 – обычный ЦСКК легкого сырья; *2* – ЦСКК в ультрастабильной форме; *3* – металлостойкий ЦСКК; *4* – металлостойкий и селективный ЦСКК по коксу; *5* – ЦСКК будущего

Переход на тяжелое сырье с содержанием металлов 10–200 мг/кг стимулировал работы по созданию металлостойких катализаторов.

Влияние металлов на свойства различных катализаторов показано на рис. 4.15. Из рисунка видно, как усовершенствование катализатора увеличивает его металлостойкость. Но при повышении содержания металлов на катализаторе резко возрастает выход сухого газа (до 60–80 м^3/т сырья), т.е. ухудшаются показатели процесса (пунктирная кривая).

Влияние металлов на расход ЦСКК (в вакуумный газойль добавляли мазут) видно из следующих данных:

Ванадий и никель в сырье, мг/кг	4	11	15	34	165
Коксуемость сырья, %	3	4	5	2,7	10
Расход катализатора, кг/м^3 сырья	0,4	0,9	1,2	2,7	13,2

По результатам обследования 47 установок крекинга, перерабатывающих тяжелое сырье, расход свежего катализатора составил в среднем 0,9 кг на тонну перерабатываемого сырья, при этом на катализаторе содержалось (в мг на 1 кг катализатора):

Ванадия	1950	Никеля	1350	Меди	45
Железа	600,0	Натрия	5800		

Реакции крекинга. Механизм их до конца неясен, но на основании анализа образующихся продуктов качественно можно выделить следующие реакции.

Основные реакции:

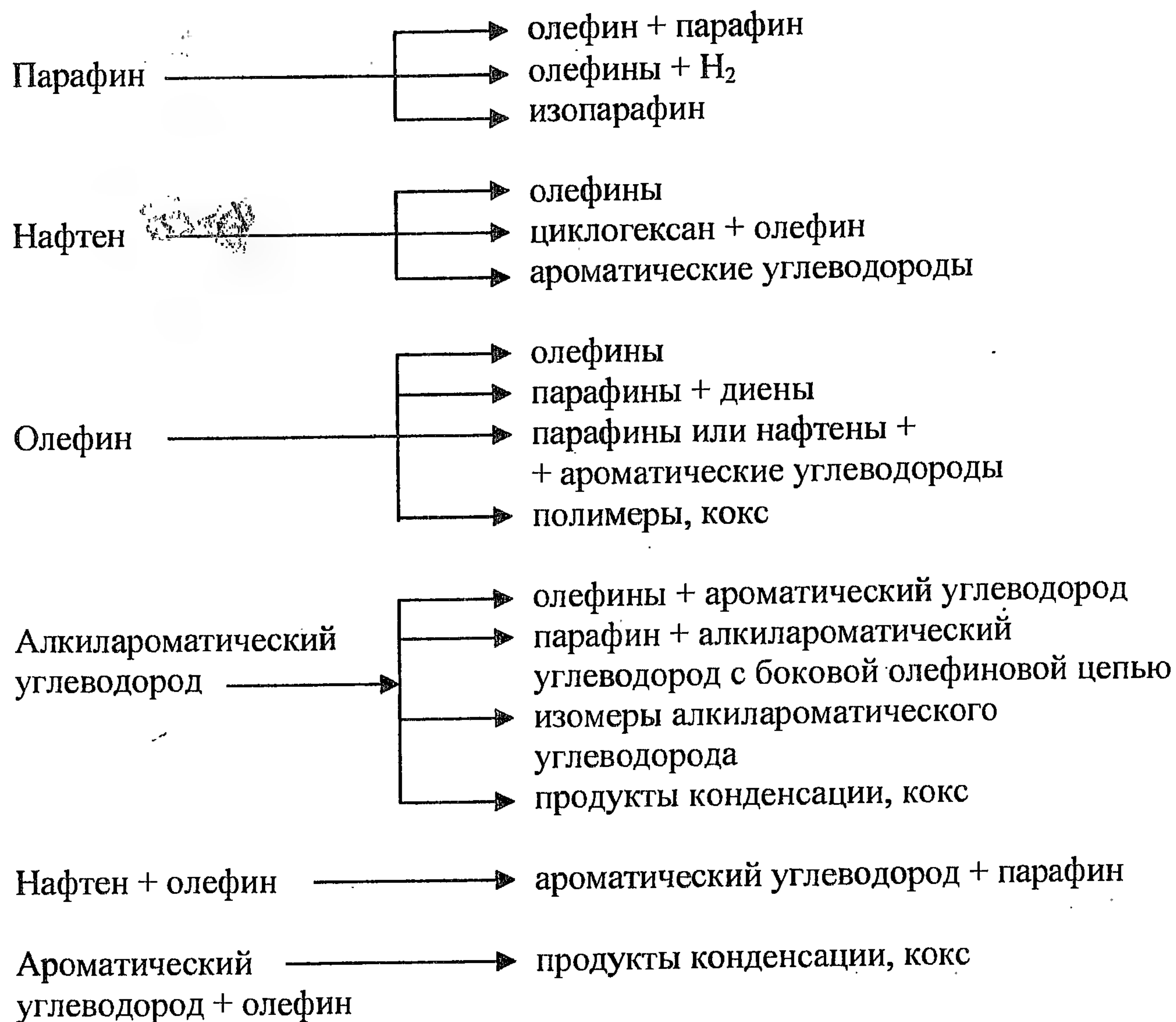
- крекинг парафинов (дает парафин и олефин);
- крекинг олефинов (дает олефин + олефин);
- деалкилирование АрУ (отрыв или крекинг алкильных цепей);
- крекинг нафтенов (дает циклогексан + олефин без разрыва кольца).

Вторичные реакции (определяют состав конечных продуктов крекинга):

- перенос водорода (нафтен + олефин дают ароматику + алкан);
- изомеризация (алкан дает изоалкан);

- перенос аклильных групп (бензол + ксилол дают два толуола);
- конденсация бензольных колец;
- диспропорционирование олефинов низкой молекулярной массы.

В схематическом виде основные направления превращения углеводородов при крекинге можно представить следующим образом:



Принципиальные схемы процесса и режим. Процесс каталитического крекинга прошел большой исторический путь развития.

В 1940-х и начале 1950-х годов строились и работали установки с шариковым катализатором – вначале в стационарном слое, а затем в движущемся слое катализатора (системы "Термофор"). Эти установки в настоящее время полностью сошли со сцены как малопроизводительные.

Начиная с 50-х годов начали строиться установки с пылевидным, а затем и с микросферическим катализатором (см. рис. 4.16).

Первые установки США типа "Парафлоу" были нескольких моделей; одна из них – модель III (*1* на рис. 4.16) (наши отечественные аналоги – установки 1А-1М и 1Б). Затем появились установки типа "Ортофлоу", модель VБ (*2*), отечественным аналогом которой является установка ГК-3. С появлением высокоактивных цеолитсодержащих катализаторов потребовались и новые системы крекинга

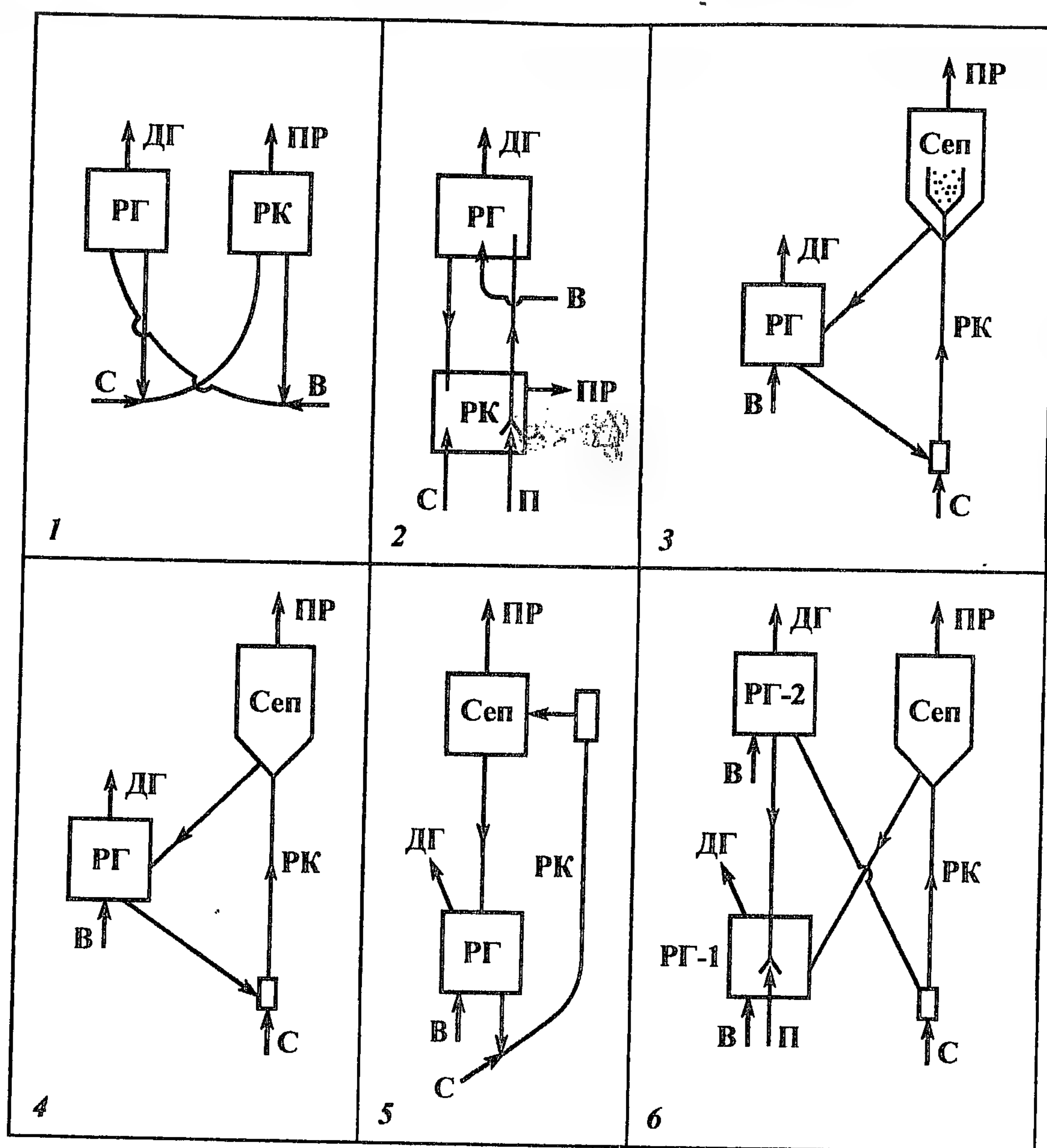
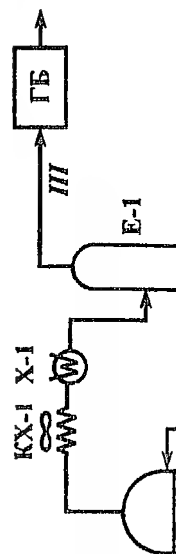


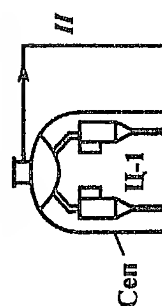
Рис. 4.16. Варианты схем реакторно-регенераторных блоков различных систем каталитического крекинга:

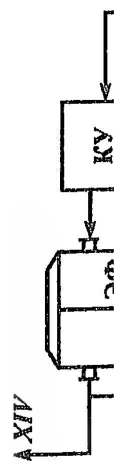
1 – модель III; *2* – модель V; *3* – модель Г-43-107; *4* – модель "UOP" (Г-43-107А); *5* – система фирмы "Келлог"; *6* – система фирмы "Тотал";

РК – реактор; РГ – регенератор; Сеп – сепаратор; С – сырье; ПР – продукты реакции; ДГ – дымовые газы; В – воздух; П – водяной пар;

Жирными линиями показано движение катализатора







с лифт-реакторами. Вначале это были лифт-реакторы, заканчивающиеся в верхней части форсированным кипящим слоем (*3*), а затем – только один лифт-реактор (*4*). Такие установки разработаны фирмой "UOP" и отечественный их аналог – установки Г-43-107.

После этого различными фирмами было предложено много вариантов реакторно-регенераторных блоков, два из которых приведены на рис. 4.16 (*5* и *6*). Последняя из этих схем отличается тем, что имеет два регенератора, рассчитанных на большую коксовую нагрузку, т.е. на переработку тяжелого сырья (мазута).

Рассмотрим современную установку каталитического крекинга типа "UOP" (или, в нашем наименовании, 43-107), показанную на рис. 4.17. "Сердцем" ее является реакторно-регенераторный блок, в котором происходит превращение

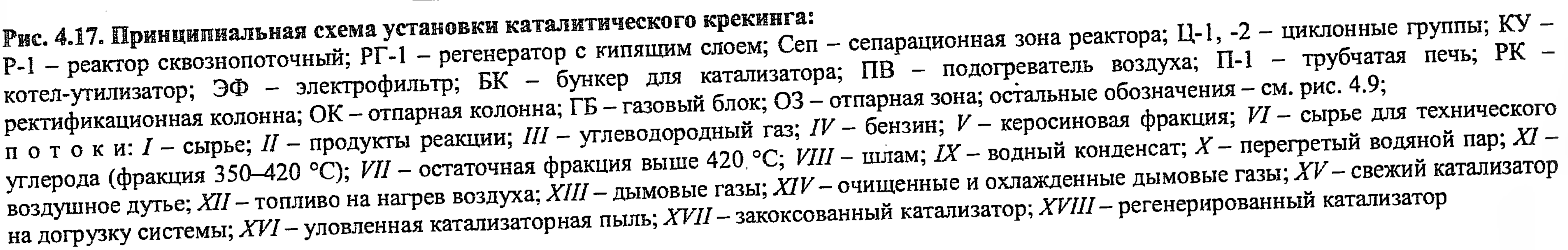


Рис. 4.17. Принципиальная схема установки каталитического крекинга:
Р-1 – реактор сквознопоточный; РГ-1 – регенератор с кипящим слоем; Сеп – сепарационная зона реактора; Ц-1, -2 – циклонные группы; КУ – котел-утилизатор; ЭФ – электрофильтр; БК – бункер для катализатора; ПВ – подогреватель воздуха; П-1 – трубчатая печь; РК – ректификационная колонна; ОК – отпарная колонна; ГБ – газовый блок; ОЗ – отпарная зона; остальные обозначения – см. рис. 4.9;
п о т о к и: *I* – сырье; *II* – продукты реакции; *III* – углеводородный газ; *IV* – бензин; *V* – керосиновая фракция; *VI* – сырье для технического углерода (фракция 350–420 °С); *VII* – остаточная фракция выше 420 °С; *VIII* – шлам; *IX* – водный конденсат; *X* – перегретый водяной пар; *XI* – воздушное дутье; *XII* – топливо на нагрев воздуха; *XIII* – дымовые газы; *XIV* – очищенные и охлажденные дымовые газы; *XV* – свежий катализатор на догрузку системы; *XVI* – уловленная катализаторная пыль; *XVII* – закоксованный катализатор; *XVIII* – регенерированный катализатор

(крекинг) сырья. Он состоит из сквознопоточного реактора Р-1 с расширенной сепарационной зоной (Сеп), где происходит разделение продуктов реакции и микросферического катализатора. Продукты реакции через циклоны Ц-1 далее идут на разделение в РК, а катализатор проходит отпарную зону (ОЗ) и по транспортной трубе ссыпается в регенератор РГ-1, в общий кипящий слой. В регенераторе закоксованный в процессе конверсии сырья катализатор подвергается выжигу кокса за счет подачи горячего воздуха снизу кипящего слоя. Образующиеся при горении кокса дымовые газы (CO_2+CO+N_2) через группу циклонов Ц-2 уходят из РГ-1 в котел-утилизатор для генерации пара, а регенерированный (освобожденный от коксовых отложений) катализатор по другой транспортной трубе снизу кипящего слоя стекает в нижнюю часть реактора, где смешивается с сырьем и сквозным потоком поднимается по реактору.

Продукты реакции с высокой температурой (около 500 °С) поступают на ректификацию. Здесь они проходят вначале зону охлаждения до 320–350 °С и одновременного отделения унесенной катализаторной пыли, образующей шлам (возвращается в зону реакции). В верхней части колонны пары по общепринятой схеме разделяются на следующие фракции:

- жирный углеводородный газ C_1–C_4;
- бензин C_5–190 °С;
- керосиновую фракцию 190–300 °С, используемую для получения топлива Т-6;
- фракция 300–420 °С (сырье для получения технического углерода);
- тяжелый остаток выше 420 °С (компонент котельного топлива).

Дымовые газы, как уже упоминалось, проходят котел-утилизатор (КУ), где остатки оксида углерода CO дожигаются до CO_2, затем тонкую очистку от катализаторной пыли в электрофильтре (ЭФ) и выбрасываются в атмосферу.

Для восполнения потерь катализатора и частичной его замены имеется система догрузки катализатора из бункера БК в регенератор.

Имеются и нагревательные устройства: подогреватель воздуха (ПВ) перед регенератором и система теплообменников и трубчатая печь (на период пуска установки).

Основной параметр установки – температура в реакторе. Она обычно составляет от 470 до 520 °С в зависимости от сырья, качества катализатора и его кратности циркуляции. На рис. 4.18 показано изменение выхода трех определяющих нефтепродуктов (газа, бензина и кокса) в зависимости от температуры в реакторе. По характеру кривых видно, что максимум выхода бензина и минимум выхода кокса приходится на 470–480 °С, что является оптимальным. Но для некоторых катализаторов эта величина лежит в пределах 490–500 °С.

Давление в реакторе – 0,2–0,3 МПа. Его обычно подбирают экспериментально, так как оно определяет энергозатраты.

Кратность циркуляции катализатора определяет его равновесную активность, тепловой баланс процесса, выход и качество продуктов. На современных установках с микросферическим катализатором кратность составляет 5–8 т катализатора на тонну сырья. Регулируется она заслонками на перетоках катализатора из сепаратора в регенератор и из регенератора в реактор.

Объемная скорость подачи сырья на установках с кипящим слоем катализатора составляла 3–5 $ч^{-1}$. Для установок с лифт-реактором такая величина, как объемная скорость подачи сырья, бессмысленна и более характерно для этого случая время пребывания катализатора в реакторе в контакте с сырьем (время контакта), которое на современных установках составляет от 2 до 10 с.

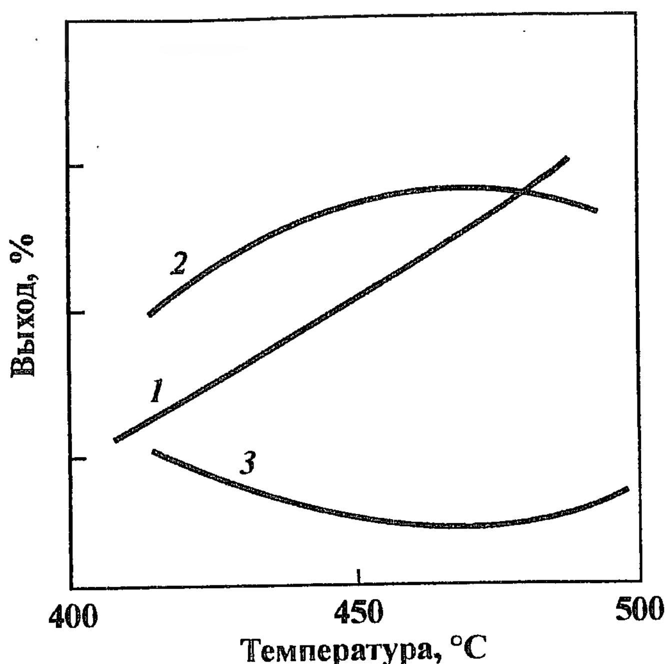


Рис. 4.18. Изменение выхода продуктов крекинга в зависимости от температуры в реакторе:
1 – газ; *2* – бензин; *3* – кокс

Наконец, важным показателем установки крекинга является тепловой баланс процесса. В идеальном случае существует равенство:

$$\Delta Q_к = Q_с + Q_р,$$

где $\Delta Q_к$ – количество тепла, получаемое при горении кокса в присутствии катализатора, кДж/ч; $Q_с$ – количество тепла, подводимое к сырью для нагрева его до температуры реактора, кДж/кг; $Q_р$ – эндометрическое тепло реакции, кДж/кг.

Обычно величину $\Delta Q_к$ регулируют соотношением $CO:CO_2$ в продуктах горения кокса, и поддерживают необходимую температуру реакции. В современных установках, на которых перерабатывается тяжелое сырье и выход кокса составляет 7–8 %, величина $\Delta Q_к$ больше правой части даже при максимально возможном соотношении $CO:CO_2$, и тогда в регенераторе делается принудительный отвод избыточного тепла с помощью теплоотводящих змеевиков. Избыточное тепло используется для генерирования водяного пара давлением 1–1,5 МПа.

При больших соотношениях $CO:CO_2$ в дымовом газе возникает проблема дожига CO до CO_2 над слоем катализатора, чтобы выделяющееся при дожиге тепло не подводилось к катализатору, а разогревающимся газом выносилось из регенератора в котел-утилизатор.

Показатели технологического режима установки:

Температура, °С:	
сырья	80–300
в реакторе	495–510
в регенераторе	600–670
внизу колонны РК	300
Давление, МПа:	
в реакторе	0,15–0,20
в регенераторе	0,25–0,27
Кратность циркуляции катализатора	6–8
Содержание кокса, % (мас.):	
на катализаторе после реактора	0,8–1,0
после регенерации	0,05–0,10
Расход водяного пара, % от сырья:	
в реактор	0,8–1,2
на десорбцию	2,5–3,5

Продукты КК и их использование. При работе установки КК на прямогонном вакуумном газойле баланс переработки сырья имеет следующий вид:

Продукты	Выход, % (мас.)
Газ, C_1–C_4	16–20
Бензин, C_5 – 195 °С	45–52
Легкий газойль, 195–340 °С	16–20
Тяжелый газойль, 340–420 °С	5–10
Остаток выше 420 °С	1–3
Кокс (выжигаемый)	5–7

Газ почти наполовину состоит из "сухой" фракции C_1–C_2 (7–9 %). Фракция C_3–C_4 почти вся состоит из олефинов, причем в ней соотношение изобутан : бутилены составляет примерно 1:1. Газ направляется на АГФУ для выделения из него бутан-бутиленовой фракции (ББФ) и пропан-пропиленовой фракции (ППФ), используемых для синтеза алкилбензина – высокооктанового компонента автомобильных и авиационных бензинов.

Бензин имеет ОЧм порядка 78–80; он содержит до 20 % олефинов и 20–40 % АрУ. Алканы являются в основном изомерами. Используется как базовый компонент авиационных бензинов и как компонент автомобильных бензинов.

Легкий газойль имеет ЦЧ = 39÷41 и содержит 6–12 % олефинов (поэтому без гидроочистки использовать его как дизельное топливо не рекомендуется). Содержание АрУ достигает 50–60 %, что для топлив – нежелательный показатель. Используется как компонент дизельного топлива перед гидроочисткой или как компонент котельного топлива. Если температура конца кипения равна 310–315 °С, то после гидрирования ароматики из него можно получать топливо Т-6.

Тяжелый газойль – это концентрат АрУ: содержание АрУ в тяжелом газойле – 60–80 %. Используется как сырье для получения технического углерода и дистиллятного игольчатого кокса. Применяется также как компонент котельного топлива.

Остаток выше 420 °С – это тяжелый высокоароматизированный продукт, используемый как компонент котельного топлива и как сырье для коксования.

Установки. Выше мы уже упоминали, что каталитический крекинг мазута становится все более распространенным, и поэтому целесообразно рассмотреть две установки КК мазута (точнее, их реакторно-регенераторные блоки), чтобы иметь представление о работе таких установок.

П е р в а я из установок (RCC) разработана фирмой "UOP" совместно с нефтеперерабатывающей фирмой "Ашлэнд" и пущена в 1983 г. на 2,5 млн т/год (рис. 4.19).

Установка рассчитана на мазут с коксуемостью не более 10 %, содержанием ванадия и никеля не более 35 мг/кг или на мазут после установки ART или на смесь вакуумного газойля с добавлением мазута (гудрона) с коксуемостью до 12 %, содержащего до 200 мг/кг металлов и до 1000 мг/кг азота.

Реактор установки – лифтного типа с баллистическим сепаратором у выходного конца. Он позволяет очень быстро отделить катализатор от продуктов реакции, ограничиться одноступенчатыми циклонами и избежать коксования вверху реактора.

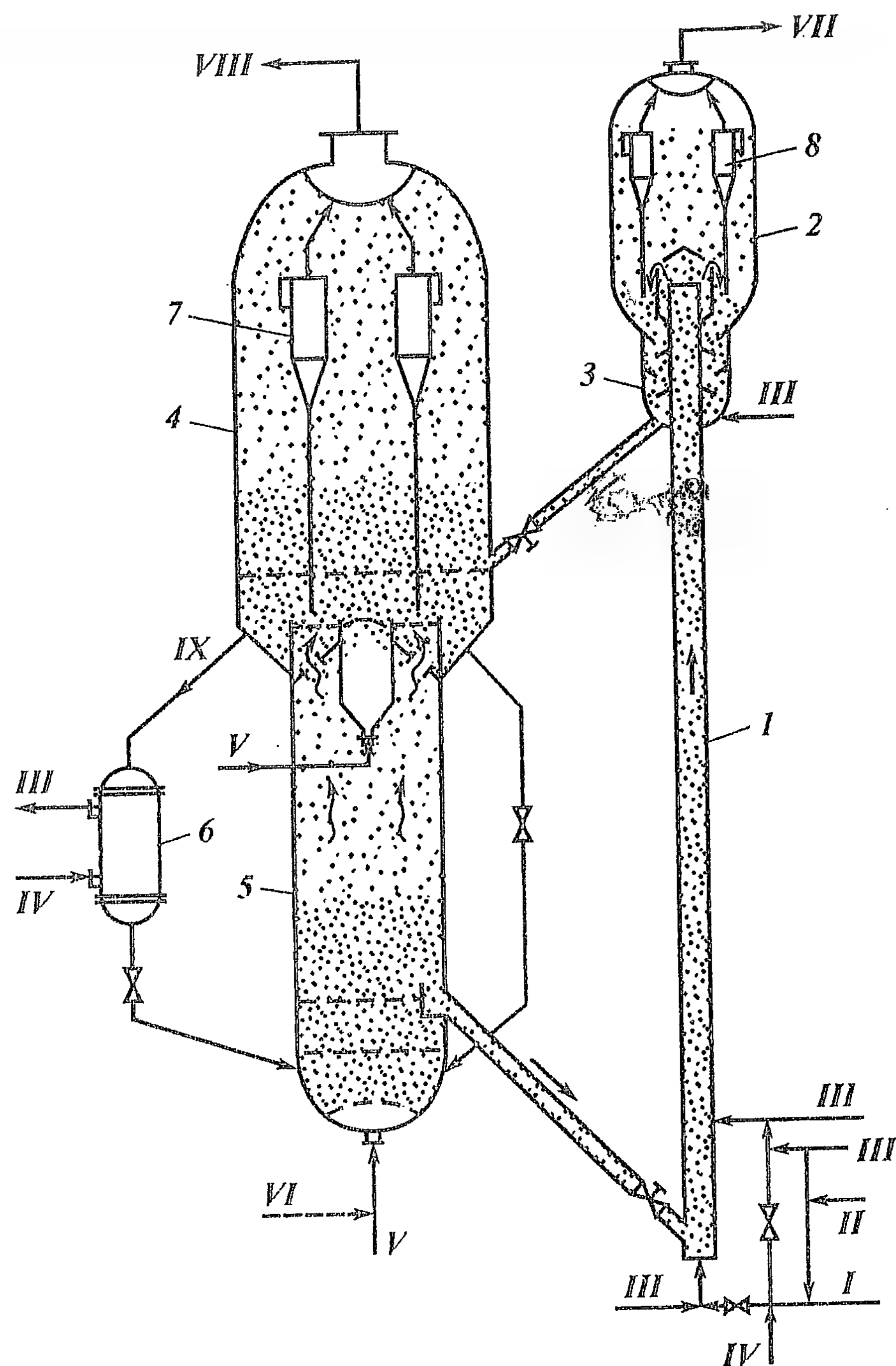


Рис. 4.19. Схема реакторного блока каталитического крекинга мазута (установка RCC):
1 – лифт-реактор; *2* – отстойно-сепарационная зона; *3* – отпарная зона; *4* – регенератор 1-й ступени; *5* – регенератор 2-й ступени; *6* – холодильник катализатора; *7*, *8* – циклоны;
п о т о к и: *I* – сырье; *II* – нафта; *III* – водяной пар; *IV* – вода; *V* – горячий воздух; *VI* – углекислый газ; *VII* – продукты реакции на разделение; *VIII* – дымовые газы в котел-утилизатор; *IX* – катализатор на охлаждение

Важнейшие показатели работы реактора – это тонкое распыление сырья (до 100–1000 мкм) и очень быстрый и равномерный контакт сырья и регенерированного катализатора. Для этого используются специальные форсунки, а сырье предварительно смешивается (гомогенизируется) с водой в количестве 0,04–0,25 частей при 0,5–3,0 МПа. Распыление такой смеси дает "микровзрывы" за счет испарения воды и интенсивную турбулизацию парокатализаторной смеси в точке ввода сырья и каталитора (время пребывания сырья в реакторе – до 5 с). Вниз реактора подают также ожижающий агент – пар, нафту или спирты.

Регенератор – двухступенчатый, с параллельной подачей воздуха в обе ступени и последовательным прохождением их катализатором и дымовыми газами (противотоком). Переток катализатора из первой ступени во вторую регулируется по двум стоякам – без охлаждения и с отводом тепла в теплообменнике, охлаждаемом водой.

В верхней ступени регенератора при относительно низкой температуре сжигается весь водород с катализатора и 80–90 % углерода и серы (отношение CO_2:CO = 1,5÷10). В нижней секции при более высокой температуре (710–720 °С) и избытке кислорода выжигается весь кокс до содержания его на катализаторе 0,1 %.

Катализатор – цеолитсодержащий, с матрицей, имеющей размеры пор 500–6000 Å. На равновесном катализаторе процесс допускает содержание металлов около 7–9 тыс. мг/кг. Расход катализатора – до 2,5 кг/т сырья (средний – 1,1 кг/т сырья).

Процесс предусматривает:

- тщательное управление временем контакта сырья и катализатора в реакторе;
- использование стойких к металлам катализаторов и их пассивацию;
- высокую кратность циркуляции катализаторов;
- хорошее смешение сырья с катализатором в зоне ввода их в реактор;
- относительно низкие температуры крекинга и регенерации;
- низкое парциальное давление паров сырья (за счет подачи разбавителей).

Таблица 4.11. Показатели качества трех образцов сырья и материальный баланс процесса его переработки на установке RCC

Показатели	Образцы сырья		
	1	2	3
Плотность сырья, кг/м^3	917	926	943
Коксуемость сырья, %	4	5,3	7,5
Содержание в сырье, %:			
гудрона	19	32	37
серы	0,9	1,1	1,2
азота			
общего	0,12	0,14	0,19
основного	0,054	0,058	0,069
Содержание, мг/кг:			
ванадия	17	31	52
никеля	8	13	17
Выход продуктов сырья, % (мас.) от сырья:			
газ C_1–C_2	3,2	2,8	3,8
фракция C_3	5,7	5,5	5,1
фракция C_4	9,7	9,4	8,1
фракция C_5–204 °С	45,2	43,7	40,3
фракция C_5–(204÷343) °С	19	18	18
фракция C_5 выше 343 °С	8,7	11,9	13,9
кокс	8,5	8,7	10,8

Показатели качества трех образцов переработанного сырья и соответствующий материальный баланс процесса переработки представлен в табл. 4.11. Из таблицы видно, что чем тяжелее сырье, тем меньше выход бензина и больше выход тяжелых продуктов (остатка и кокса), а выход газа остается постоянным.

Вторая из упомянутых выше установок – это запатентованная фирмой "Тотал" (США) установка R-2-R, т.е. "реактор-2 регенератора" (рис. 4.20). Головная промышленная установка мощностью 2 млн т/год была построена в 1982 г., а через 2 года действовали уже три установки общей мощностью 4 млн т/год.

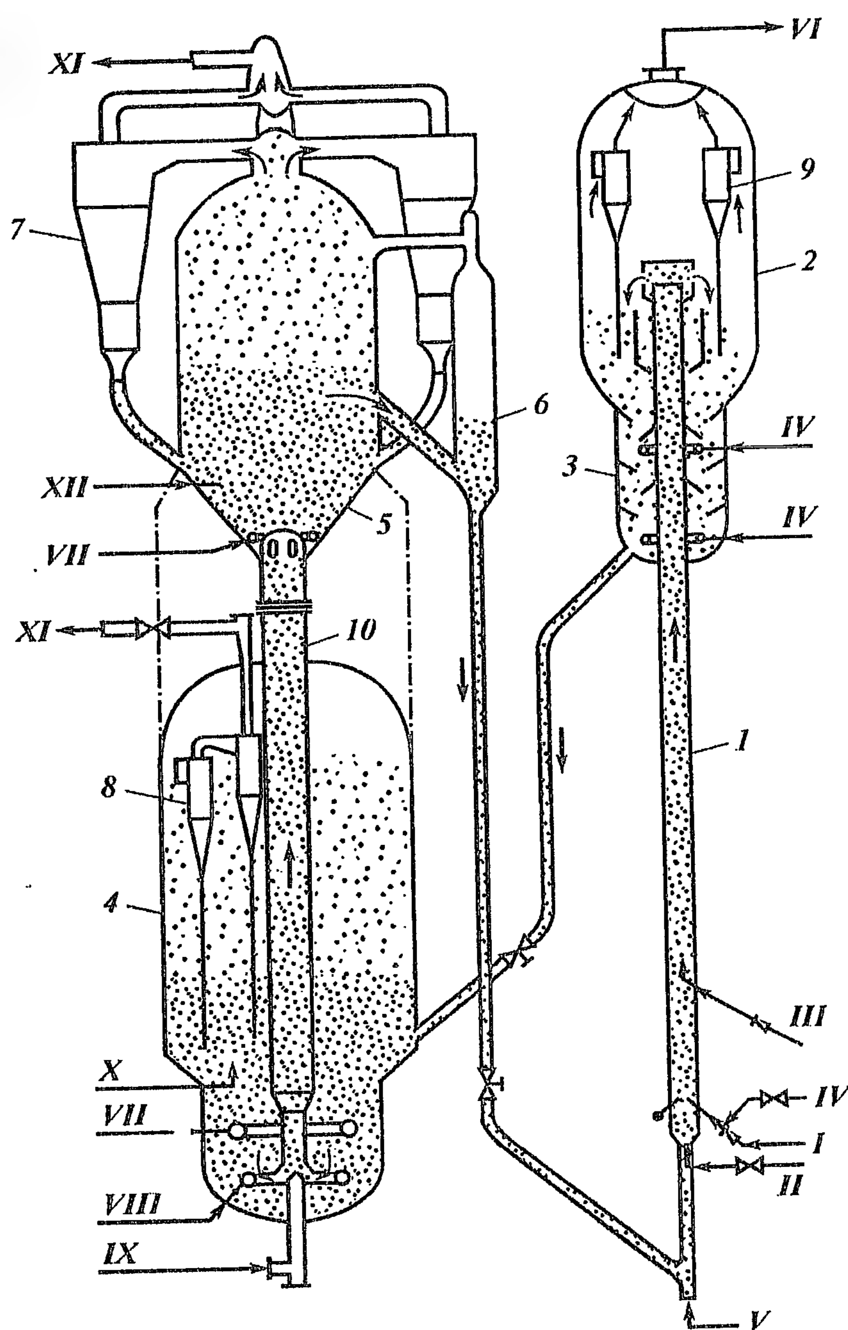


Рис. 4.20. Схема реакторного блока каталитического крекинга мазута фирмы "Тотал" (установка R-2-R):
1–5 – см. рис. 4.19; *6* – промежуточный бункер; *7–9* – циклоны; *10* – стояк пневмотранспорта; потоки: *I* – сырье; *II* – газ на транспорт; *III* – квенчинг и рисайкл; *IV* – водяной пар; *V* – газ на ожижение; *VI* – продукты реакции на разделение; *VII* – горячий воздух; *VIII* – ожижающий воздух; *IX* – воздух на транспорт; *X* и *XII* – факельное топливо; *XI* – дымовые газы в котел-утилизатор

Процесс рассчитан на крекинг мазута с коксуемостью до 7 % и имеет ряд оригинальных решений.

Реактор – также лифтного типа. Катализатор после ввода в реактор ожижается, затем разгоняется газом, и в поток катализатора вводится боковыми наклонными форсунками сырье. Система форсунок – двухъярусная, что позволяет осуществить процесс крекинга в режиме МТС, о чем будет подробнее сказано ниже. Узлы ввода и распыления сырья (они запатентованы) позволяют:

- обеспечить быстрое (практически мгновенное) смешение катализатора с мелко распыленным сырьем, за счет чего на горячем катализаторе в первое мгновение асфальтены и смолы расщепляются на моно- и бициклические ароматические углеводороды, которые далее в реакциях не расщепляются;
- поддерживать увеличенное соотношение водяной пар : сырье в узле смешения (особенно для мазутов), причем чем больше в сырье фракций выше 540 °С, тем больше должна быть подача пара (обычно 1–5 % на сырье).

С водяным паром иногда вводят дебутанизированный бензин или нафту.

Реактор имеет у выходного конца оригинальное устройство для мгновенного отделения продуктов реакции от катализатора. Оно позволяет ограничиться одной ступенью циклонов в реакторе.

Регенератор – двухступенчатый, но в отличие от системы RCC у него первая ступень расположена внизу, а вторая – наверху, поэтому катализатор из первой ступени во вторую поднимается принудительно воздухом.

Ввод воздуха на регенерацию – параллельный в обе ступени. Вывод дымовых газов – также параллельный, т.е. самостоятельный из каждой ступени; это позволяет:

- в нижней ступени выжечь все летучие и значительную часть углерода, а образовавшиеся водяные пары вывести с дымовым газом этой ступени (поскольку температура в этой ступени около 700 °С, то атмосфера водяного пара при этой температуре не влияет на свойства катализатора);
- в верхней ступени выжечь остатки кокса с катализатора при отсутствии водяного пара в продуктах горения и поддерживать здесь температуру 800 °С (и даже до 900 °С) без ухудшения свойств катализатора.

Циклоны второй ступени – выносные. Регенерированный в этой ступени катализатор до того, как попадает в реактор, проходит промежуточный отпарной бункер.

Количество тепла в реакторе поддерживается количеством поступающего горячего катализатора. Если коксообразование в реакторе растет и, как следствие, начинает расти температура катализатора после регенератора, то автоматически уменьшается циркуляция катализатора, и наоборот, т.е. режим автоматически стабилизируется в зависимости от качества сырья.

Материальный баланс переработки сырья (мазута) на установке R-2-R приведен в табл. 4.12.

Таблица 4.12. Материальный баланс переработки мазута на установке R-2-R

Показатели	Реконструированная установка	Установка в Ардморе	
		катализатор А	катализатор Б
Коксуемость сырья, %	3,8	4,8	4,0
Содержание в сырье фракции до 539 °C, %	76	71	76
Выход продуктов, % (мас.) от сырья:			
сухой газ C_1–C_2	6,1	6,7	5,7
жирный газ C_3–C_4	17,0	14	16
бензин C_5 – 204 °C	44,6	44,2	48,1
дизельная фракция 204–343 °C	16,9	22,1	16,0
фракция выше 343 °C	8,5	6,3	8,0
кокс	6,9	6,7	7,2

Таким образом, процесс позволяет осуществлять каталитический крекинг остатков, содержащих от 40 до 50 % фракций выше 550 °C и с коксуемостью 5–6 %, и получать максимальный выход бензина 45–49 и даже до 60 % (об.).

Пути совершенствования каталитического крекинга в связи с углублением переработки нефти следующие.

1. Переход на КК мазутов и гудронов вначале в смеси с вакуумным газойлем (ВГ), а затем в чистом виде. Задача эта стоит перед отечественной промышленностью, так как за рубежом она уже решена и накоплен большой опыт. В частности, фирма "Тотал" еще в 80-х годах построила установки КК общей мощностью 3,5 млн т/год, перерабатывающие мазут с коксуемостью до 6 % и производившие газа 27–33 %, бензина 40–60 % и кокса 6,5–8,0 %. Связанные с этим проблемы: синтез нового поколения катализаторов; создание высокофорсированных регенераторов с отводом избыточного тепла; разработка системы регулирования температуры в регенераторе; снижение расхода катализатора и извлечение металлов с него.

2. Разработка металлостойких и термостойких катализаторов с добавкой пассиваторов для этих целей, а также катализаторов, улучшающих выжиг кокса, способствующих дожигу CO в CO_2 над слоем катализатора и т.д.

3. Создание высокоэффективного узла контакта катализатора со свежим сырьем.

Фирмы, которые занимались переработкой тяжелого сырья, установили что от степени диспергирования сырья форсунками и от быстроты контакта катализатора с сырьем во многом зависит благоприятный выход конечных продуктов. Ими введено понятие "контроль температуры смешения" (сокращенно МТС – от соответствующих английских слов). Температура смешения в этом смысле – равновесная с сырьем температура катализатора и испаренного сырья до начала реакций каталитического крекинга. Эта температура должна быть как можно ближе к псевдокритической, т.е. к точке росы сырья, с тем чтобы уменьшить коксообразование из-за испарения тяжелых фракций сырья (т.е. при МТС сырье

должно быть полностью испарено). С другой стороны, температура процесса должна обеспечивать протекание реакций крекинга.

В технологии МТС реактор разделен на 2 зоны:

- зона смешения катализатора с сырьем (здесь поддерживается высокая температура и высокое отношение катализатор : сырье), в которой происходит быстрое, за доли секунды, испарение сырья и крекинг (расщепление) наиболее тяжелых его фракций (асфальтенов и смол);
- зона свободного крекинга, которая расположена выше точки ввода разбавителя и температура в которой – обычная для каталитического крекинга.

Температура на выходе из реактора регулируется подачей регенерированного катализатора и не зависит от температуры сырья, которая регулируется подачей разбавителя катализатора.

Температуру в зоне смешения катализатора можно повысить на 20–100 °С, не снижая температуры в зоне крекинга.

Таким образом, МТС позволяет быстро и полно испарить сырье и при этом снизить отложения кокса в зоне испарения.

Все, что касается МТС, возможно благодаря форсункам особой конструкции для распыления сырья. Они сверхзвуковые, типа Вентури, в которых за счет падения давления в узком сечении растет скорость и поэтому достигается высокая степень диспергирования на выходе из сопла (см. рис. 4,21, *б*).

Подача тяжелого газойля (разбавителя) в точке выше ввода сырья для реализации МТС позволяет (см. рис. 4.21, *а* и *в*) полнее испарить сырье (с 80 % до 94 %)

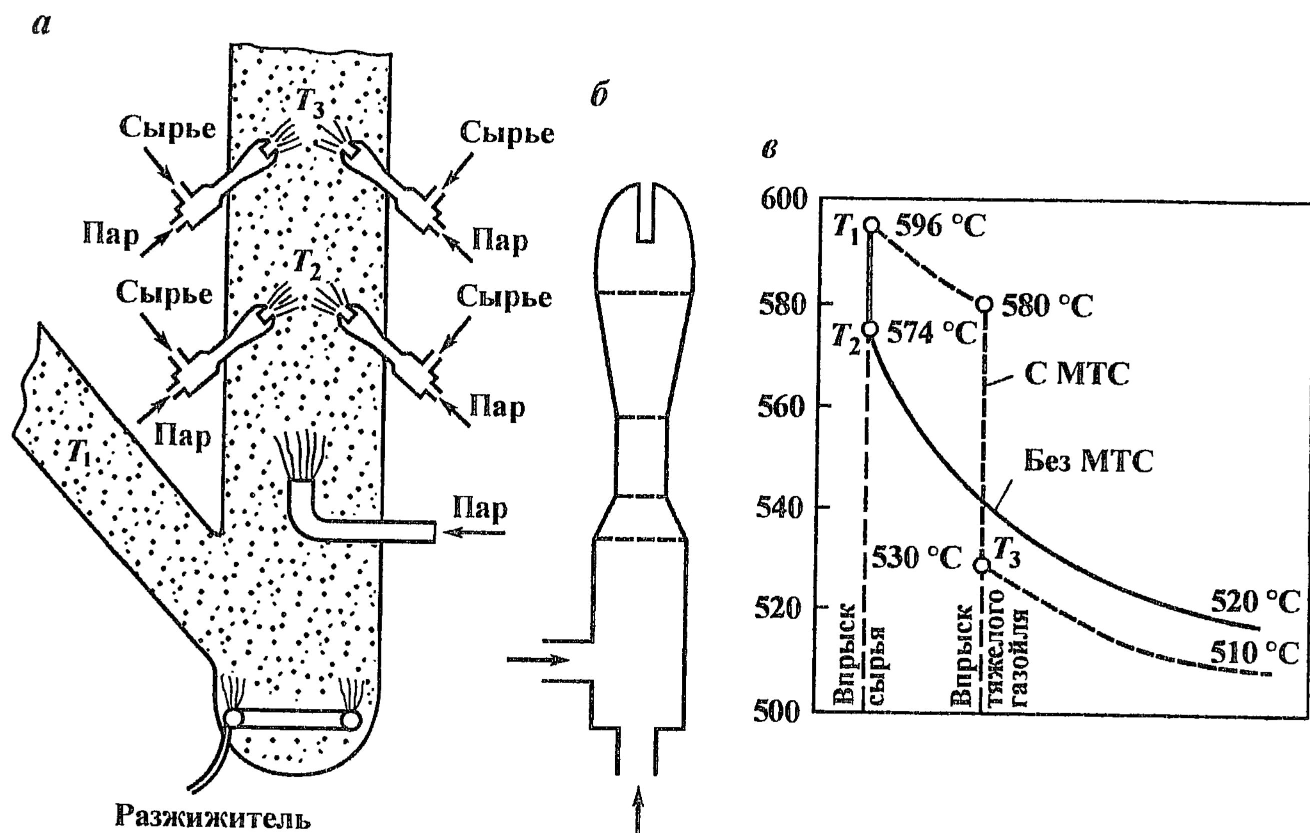


Рис. 4.21. Реализация системы МТС:
а – низ реактора с двухъярусным расположением форсунок; *б* – схема устройства форсунки типа Вентури; *в* – график изменения температуры в нижней части реактора без МТС и с МТС

Таблица 4.13. Влияние размера капель распыленного сырья на гидродинамические показатели в зоне ввода сырья

Показатели	Обычная форсунка	Усовершенствованная форсунка
Размер капель сырья, мкм	300	30
Сравнительное число капель	1	1000
Число капель сырья на 1 частицу катализатора	0,0037	3,7
Сравнительная кинетическая энергия капли при скорости выхода из сопла:		
10 м/с	1000	1
100 м/с	100 000	100
Время полного испарения капли × 10^3, с	117	1,9
Длина пробега капли до полного испарения, м	12	0,2

при более низкой температуре T_3 (см. рис. 4.21, *в*), равной 530 °С, вместо T_2 = = 574 °С без МТС и при этом получить меньше кокса и больше бензина. К тому же реактор внизу имеет участок ускорения меньшего диаметра, где катализатор разгоняется и равномерно распределяется по сечению до его контакта с мелкодиспергированным сырьем.

Данные о влиянии размера капель распыленного сырья на некоторые гидродинамические показатели в зоне ввода сырья приводятся в табл. 4.13.

Это влияние распространяется, конечно, и на скорость испарения сырья и мгновенное расщепление асфальтенов до устойчивой моно- и биароматики.

Если теперь сопоставить материальные балансы без МТС и с ускорением сырья, т.е. с МТС, то картина будет выглядеть так, как она представлена в табл. 4.14.

Нами были также сделаны разработки, способствующие ускорению контакта сырья и катализатора.

Вначале был разработан принципиально новый ввод потока катализатора в реактор; особенности его заключаются в следующем:

- здесь встречаются два больших потока: жидкого сырья с температурой 200–300 °С в количестве примерно 300 $м^3$/ч и горячего катализатора (600–700 °С) в количестве 1800 т/ч;

Таблица 4.14. Материальный баланс процессов крекинга в режиме МТС и без МТС

Выход продуктов, % (мас.) от сырья	Без ускорения (без МТС)	С ускорением (с МТС)
Сероводород	0,65	0,7
Сухой газ C_1–C_2	3,65	3,2
Жирный газ C_3–C_4	15,6	14,8
Бензин C_5 – 160 °С	41,8	44,4
Керосиновая фракция 160–320 °С	25,8	26,0
Выше 320 °С	7,9	6,6
Кокс	4,6	4,4

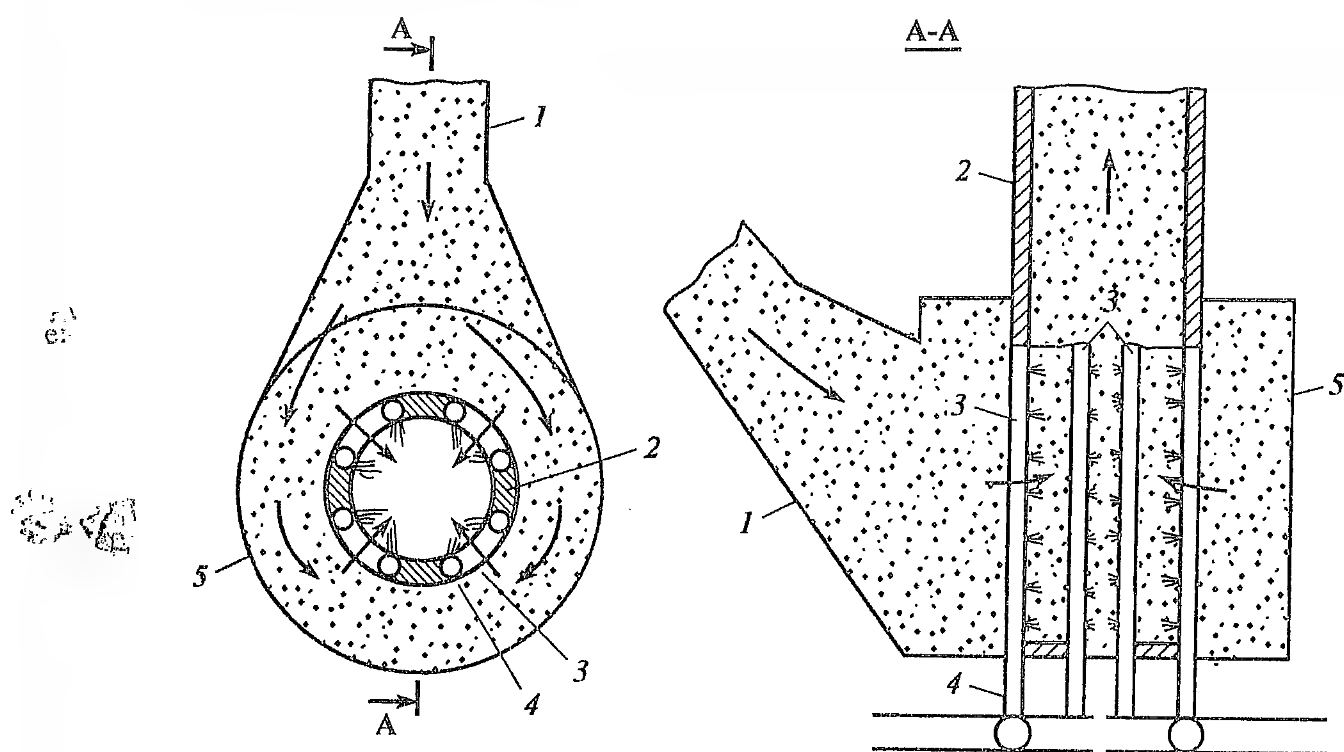


Рис. 4.22. Новое устройство ввода катализатора в лифт-реактор:
1 – трубопровод регенерированного катализатора из регенератора; *2* – лифт-реактор; *3* – окна для входа катализатора со всех сторон реактора; *4* – трубы для подачи и распыления сырья по бокам каждого окна; *5* – кольцевая камера подачи катализатора

- необходимо за доли секунды "напылить" на частицы (50–100 мкм) такой массы катализатора соразмерные частицы сырья, соответственно его диспергировав;
- надо не исказить этими двумя потоками гидродинамику основного вертикального потока смеси в реакторе.

С учетом этих особенностей было предложено вокруг стояка реактора на определенной высоте сделать кольцевую камеру, соединенную с напорным трубопроводом катализатора (рис. 4.22). В стояке реактора на той же высоте делаются 4–6 вертикальных окон (щелей) для одновременного входа катализатора со всех сторон в реактор из кольцевой камеры [52], чтобы ускорить смешение сырья с катализатором.

По аналогии с этим предложен такой же, но двухъярусной ввод сырья для случаев, когда отдельно вводится тяжелый газойль или мазут [53]. В окончательном виде конструкция этого узла включает в себя установленные по бокам каждого окна и в центре по оси реактора вертикальные трубы с форсунками, распыляющими сырье с водяным паром [54]. Катализатор по кольцевой камере сразу со всех сторон входит в реактор, и при прохождении каждого окна на него напыляется мелкодиспергированное сырье, обеспечивая быстрый контакт с катализатором и быстрое испарение сырья (см. рис. 4.22). Таким образом, предложенное устройство ввода катализатора в реактор позволяет достичь того же эффекта, что и режим МТС, и способствует росту выхода светлых дистиллятов и уменьшению выхода кокса.

4. Переход от жесткой связи по парам "реактор – колонна" к "разорванной" схеме, когда продукты реакции вначале (до колонны) конденсируются, от них



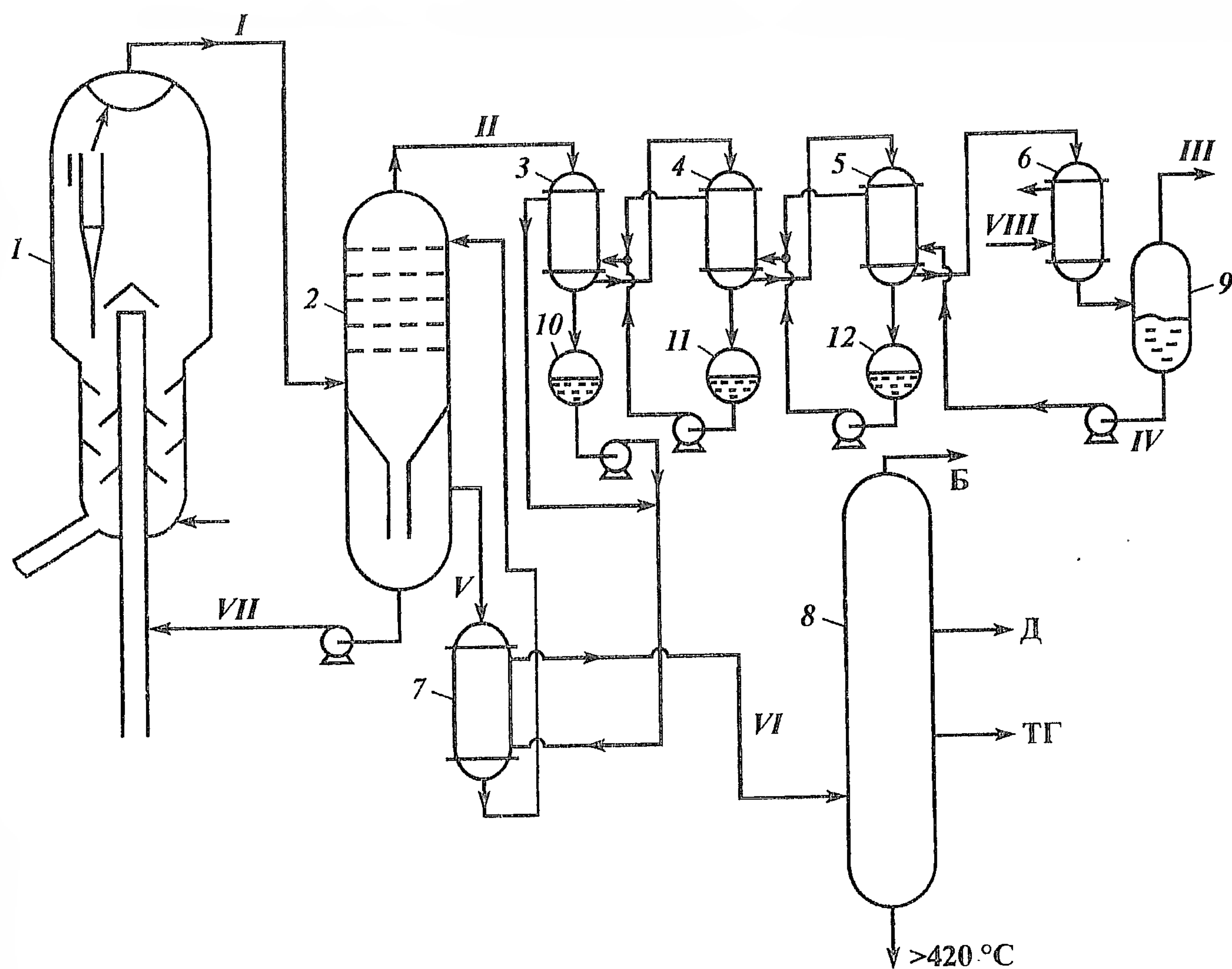


Рис. 4.23. Схема разделения продуктов каталитического крекинга:
1 – сепарационная зона реактора; *2* – парциальный конденсатор; *3–5* – теплообменники; *6* – холодильник; *7* – концевой нагреватель сырья перед колонной; *8* – ректификационная колонна; *9* – сепарационная емкость; *10–12* – емкости;
потоки: *I* – продукты реакции; *II* – промытые от катализаторной пыли и предварительно охлажденные продукты реакции; *III* – углеводородный газ C_1–C_4; *IV* – охлажденный жидкий катализат; *V* – циркуляционное орошение; *VI* – нагретый катализат; *VII* – шлам; *VIII* – вода; Б – бензин; Д – дизельное топливо; ТГ – тяжелый газойль

отделяются шлам и углеводородный газ, а затем за счет тепла конденсации продуктов реакции катализат вновь нагревается и поступает в ректификационную колонну [49, 50]. Такая схема показана на рис. 4.23.

Продукты реакции с температурой 480–500 °С поступают в систему теплообменников *3*, *4*, *5* и *7*, затем в холодильник *6*, после чего от сконденсированной жидкой фазы с сепараторе *9* отделяется газ, а жидкость, нагретая в тех же теплообменниках до температуры 350–380 °С, направляется в колонну для разделения на продукты. Такая схема обеспечивает независимость давления в колонне от давления в реакторно-регенераторном блоке.

5. Разделение парокатализаторного потока играет важную роль в обрыве реакций крекинга и в уменьшении выноса катализаторной пыли в циклоны. С точки зрения выхода и качества конечных продуктов крекинга эта стадия не менее важна, чем узел смешения катализатора с сырьем. Быстро отделенный от про-

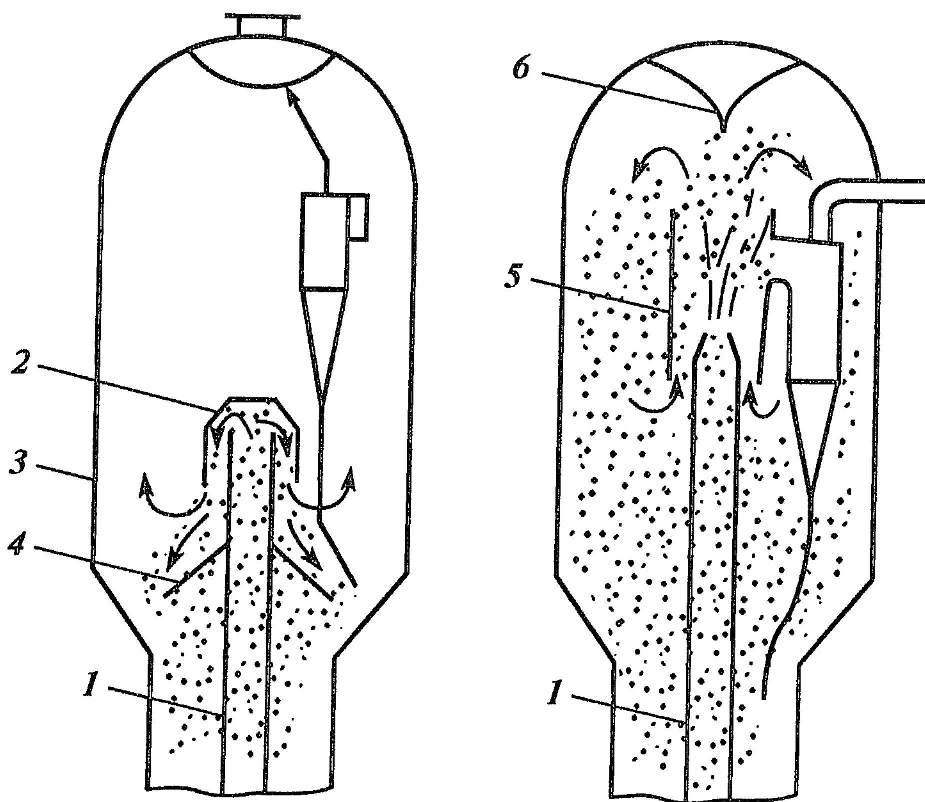


Рис. 4.24. Варианты устройств верха реактора с гидродинамическим принципом отделения катализатора от продуктов реакции:
1 – реактор; *2* – поворотный колпак; *3* – отстойная зона реактора; *4* – конус; *5* – цилиндрическая инжекционная вставка; *6* – рассекатель потока

дуктов реакции катализатор содержит на своей поверхности много адсорбированных жидких углеводородов, которые отделяются затем в отпарной зоне.

Устройств концевой части реакторов известно очень много; тенденции конструирования этих устройств можно видеть на рис. 4.24, где в основе устройства заложены гидродинамические элементы, тормозящие или поворачивающие поток катализатора с парами, и элемент инжекции паров из свободной зоны отстойника.

6. Совершенствование основной фракционирующей колонны, исключающее коксование ее нижней части, если продукты реакции поступают из сепаратора сразу в колонну.

Высокая температура продуктов реакции (500 °С) приводит к тому, что унесенная ими в малом количестве катализаторная пыль оказывает каталитическое действие, и внизу колонны идет интенсивное коксообразование, затрудняющее шламоотделение. Это является бичом для всех колонн крекинга и часто выводит их из строя.

4.4. ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Роль термодеструктивных процессов (ТДП) менялась в разные годы в зависимости от необходимости выработки тех или иных продуктов. Менялись и технологические принципы процессов. По глубине конверсии, назначению и целевым продуктам ТДП подразделяются на процессы, приведенные в табл. 4.15.

Самый неглубокий процесс – это висбрекинг, получивший распространение в последние годы. Процесс ДВП применения не нашел по технологическим соображениям. Процесс пиролиза как узкоспециализированный процесс для нефтехимии нас интересовать в дальнейшем не будет. Поэтому остановимся на трех процессах – висбрекинге, термокрекинге и коксовании.

Сырьем в этих ТДП являются мазуты и гудроны. Могут вовлекаться в сырье также остатки гидрокаталитических процессов (например, гидрокрекинга).

Мощности ТДП в мире оценить трудно, но последние 10 лет во всех странах наблюдается тенденция к их росту. Например, в США с 1975 по 1980 г. мощности ТДП возросли до 74 млн т/год.

4.4.1. ТЕРМОКРЕКИНГ И ВИСБРЕКИНГ

Термокрекинг (ТК) – один из первых процессов вторичной переработки нефти, начиная с 20-х годов (применялся для выработки бензина из мазута и получения крекинг-остатка). Сейчас как самостоятельный процесс он значение потерял и используется только как процесс облагораживания тяжелого сырья или в комбинированных установках.

Висбрекинг (ВБ) – наоборот, возродившийся процесс, позволяющий за счет уменьшения выхода низкокачественного бензина увеличить выход дизельной

Таблица 4.15. Термодеструктивные процессы

Процессы	Конверсия, %	Целевые продукты
Висбрекинг (ВБ)	8–20	Котельное топливо (КТ), вакуумный газойль (ВГ)
Термокрекинг (ТК)	40–60	Бензин, крекинг-остаток (КО) и ВГ
Деструктивно-вакуумная перегонка (ДВП)	50–70	КО и ВГ
Коксование	100	ВГ и кокс
Пиролиз	100	Олефины

фракции (150–350 °С) и получить большое количество вакуумного газойля для каталитического крекинга.

Реакции термического превращения углеводородов идут по радикально-цепному механизму, с разрывом преимущественно углерод-углеродных связей, в частности:

- *н*-алканы рвутся по С–С-связям, по бэта-правилу и дают 2 радикала, из которых крупный распадается с образованием радикала C_1 или C_2 и *н*-радикала, и дают газ и олефин;
- цикланы рвутся по С–С-связи в кольце и в боковой группе и далее реакции идут как у *н*-алканов;
- ароматические углеводороды в кольце не рвутся, а рвутся связи в боковой цепи между 1-м и 2-м атомами С у кольца, после чего оторвавшаяся цепочка претерпевает те же реакции, что и *н*-алканы.

Незамещенная ароматика конденсируется в дифенил.

Энергия активации реакций термокрекинга равна 210–250 кДж/моль.

Важные параметры процесса – температура, давление и время пребывания сырья в зоне высоких температур, что видно из следующей зависимости:

$$k = Ae^{-E/RT},$$

где k – константа скорости реакции; A – коэффициент (фактор частоты); E – энергия активации, Дж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

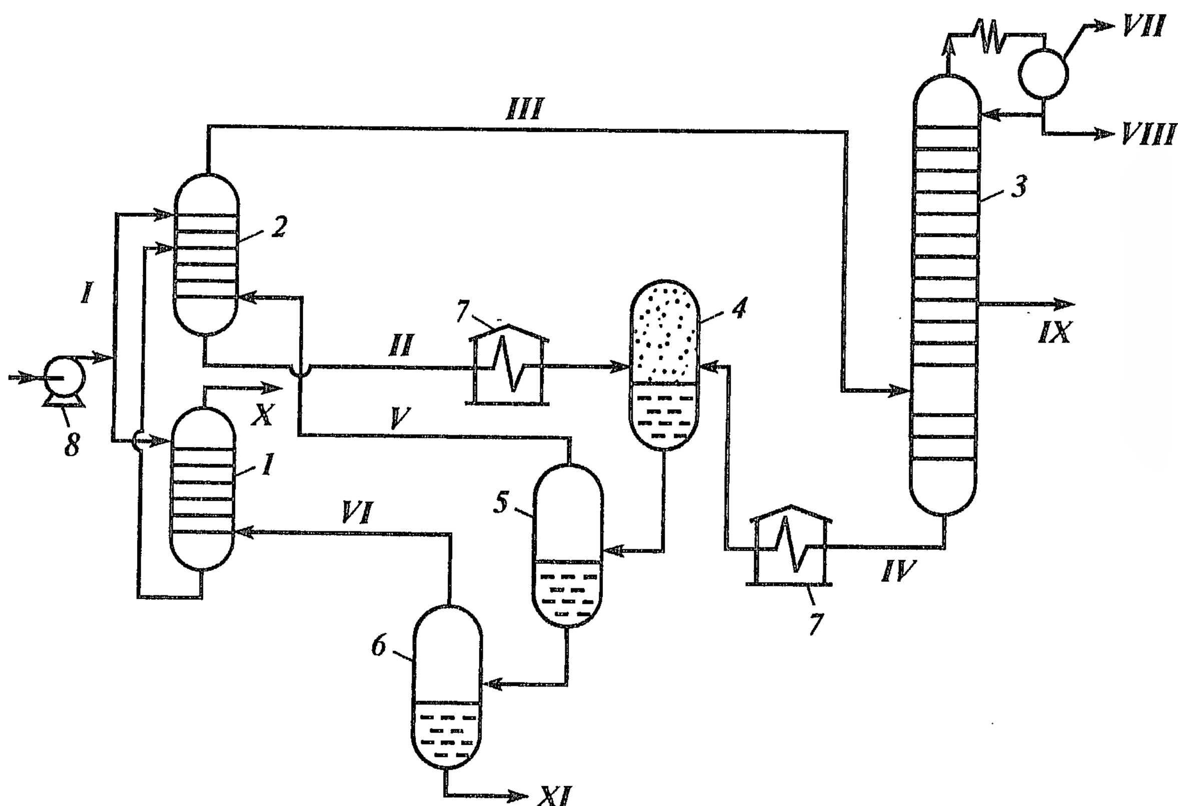


Рис. 4.25. Схема установки двухпечного термокрекинга:

1, *2* – подогреватель и испаритель сырья; *3* – ректификационная колонна; *4*, *5* и *6* – испарители высокого, среднего и низкого давления; *7* – печи; *8* – насос;

п о т о к и: *I* – мазут; *II* – утяжеленный мазут; *III* – паровая фаза; *IV* – тяжелая фракция; *V* – пары средней ступени; *VI* – пары низкой ступени; *VII* – газ; *VIII* – бензин; *IX* – керосино-газойлевая фракция; *X* – тяжелый газойль; *XI* – крекинг-остаток

Таблица 4.16. Технологический режим установки двухпечного крекинга*

Аппарат	Температура, °С	Давление, МПа
Печь нагрева потока *II*:		
на входе	400–410	4,0–5,5
на выходе	450–490	2,2–2,7
Печь нагрева потока *IV*:		
на входе	380–390	4,0–4,5
на выходе	540–545	2,2–2,8
Реакционная камера (поз. *4*)	470–500	1,5–2,5
Испаритель высокого давления (поз. *5*):		0,8–1,2
вверху	415–430	
внизу	410–420	
Ректификационная колонна (поз. *3*):		0,8–1,2
вверху	190–210	
внизу	380–410	
Испаритель низкого давления (поз. *6*):		0,15–0,35
вверху	190–195	
внизу	380–410	

*Время реакции равно 20–40 мин.

При высокой температуре возрастает вероятность реакции разложения, а при низкой – реакции синтеза. Чтобы увеличить выход газа и бензина и снизить выход крекинг-остатка и кокса следует в реакционной зоне поддерживать высокую температуру при небольшой продолжительности процесса.

Схема установки ТК показана на рис. 4.25. Мазут подогревается горячими парами в двух тарельчатых аппаратах, откуда через печь подается в выносную реакционную камеру (сокинг-камеру). Туда же поступает нагретый в другой печи тяжелый газойль снизу колонны разделения паров *III*. Из реакционной камеры сырье проходит две ступени сепарации при разных давлениях, пары из которых греют мазут и разделяются на конечные продукты: газ, бензин, керосиногазойлевую фракцию (КГФ) *IX*, тяжелый газойль *X* и крекинг-остаток *XI*. В табл. 4.16 приведены основные характеристики технологического режима работы установки двухпечного крекинга (см. рис. 4.25).

При крекинге дистиллятного сырья технологический режим ужесточают: температуру в печи *7* на потоке *II* повышают до 495–500 °С, а в печи на потоке *IV* – до 550 °С; давление в испарителе снижают до 0,1 МПа.

По сравнению со схемой термокрекинга схема установки висбрекинга (ВБ) проще (рис. 4.26). Здесь после реакционной камеры-испарителя паровая и жидкая фазы идут сразу же на разделение: паровая фаза – в атмосферную колонну, а жидкая – в вакуумную, где отбирается вакуумный газойль (350–500 °С) и крекинг-остаток. В качестве инициатора в сырье подается ацетон в количестве до 0,001 %.

Материальный баланс четырех различных вариантов процесса приводится в табл. 4.17. Здесь даются два режима ТК – жесткий и мягкий – и два варианта ВБ: обычный и гидровисбрекинг (ГВБ), т.е. висбрекинг в атмосфере водорода.

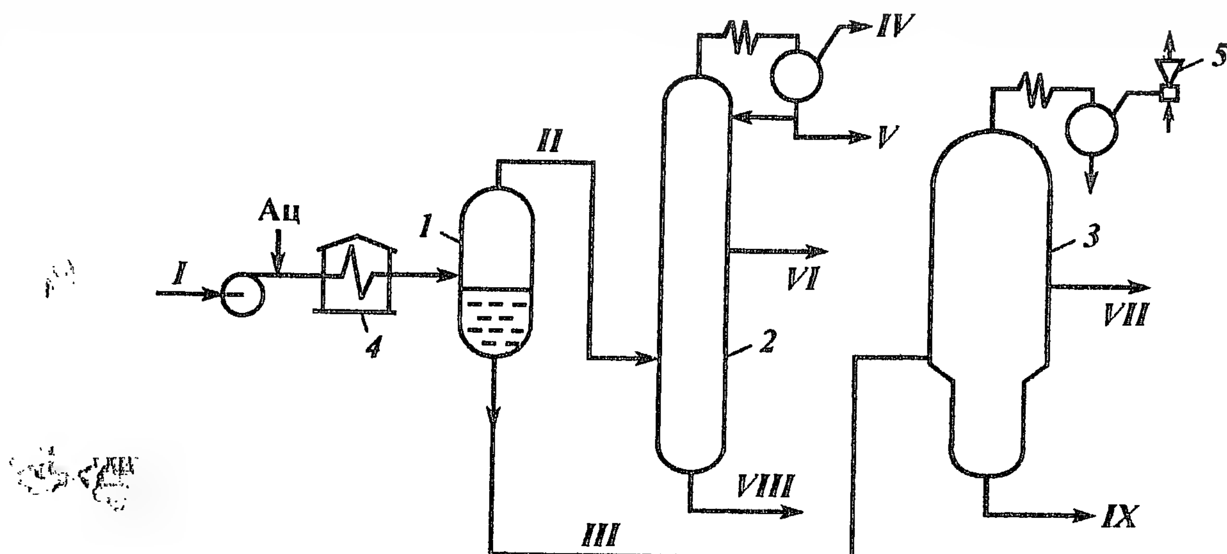


Рис. 4.26. Схема установки висбрекинга:

1 – сепаратор; *2* – фракционирующая колонна; *3* – вакуумная колонна; *4* – печь; *5* – вакуумсоздающая пароэжекторная система;

потоки: *I* – мазут; *II* – паровая фаза; *III* – жидкая фаза; *IV* – газ; *V* – бензин; *VI* – керосино-газойлевая фракция; *VII* – вакуумный газойль; *VIII* – тяжелый газойль; *IX* – крекинг-остаток; Ац – ацетон

Таблица 4.17. Материальный баланс различных термодеструктивных процессов

Продукты	Термокрекинг		Висбрекинг	Гидровисбрекинг
	мягкий	жесткий		
Газ C_1–C_4	10–12	5–7	3–6	4
Бензин C_5 – 180 °С	23–28	13–15	6–8	7
Керосино-газойлевая фракция	10–14	–	–	–
Термогазойль	10–17	–	1–5	28
Крекинг-остаток	35–45	72–75	80–90*	61
в том числе ВГ	–	–	35–90	–

* Маловязкое котельное топливо.

Характеристика получаемых продуктов следующая.

Газ почти на половину состоит и сухого (C_1–C_2), содержит примерно 30 % олефинов. Идет на АГФУ, где из него выделяют ББФ и ППФ, которые используют как сырье для алкилирования.

Бензин имеет низкое октановое число (ОЧ = 66÷68) и содержит много олефинов (иодное число равно 80–90 г I/100 мл бензина), поэтому очень нестабилен. Используется как компонент сырья каталитического риформинга (в небольшом количестве) или является сырьем пиролиза.

КГФ (200–360 °С) содержит много олефинов (ИЧ = 40÷50 гI/100 мл). Частично идет в сырье гидроочистки дизельных топлив, используется также как газотурбинное или печное топливо.

Термогазойль (350–420 °С) богат АрУ (до 80 %) и, как правило, используется в качестве сырья для получения технического углерода.

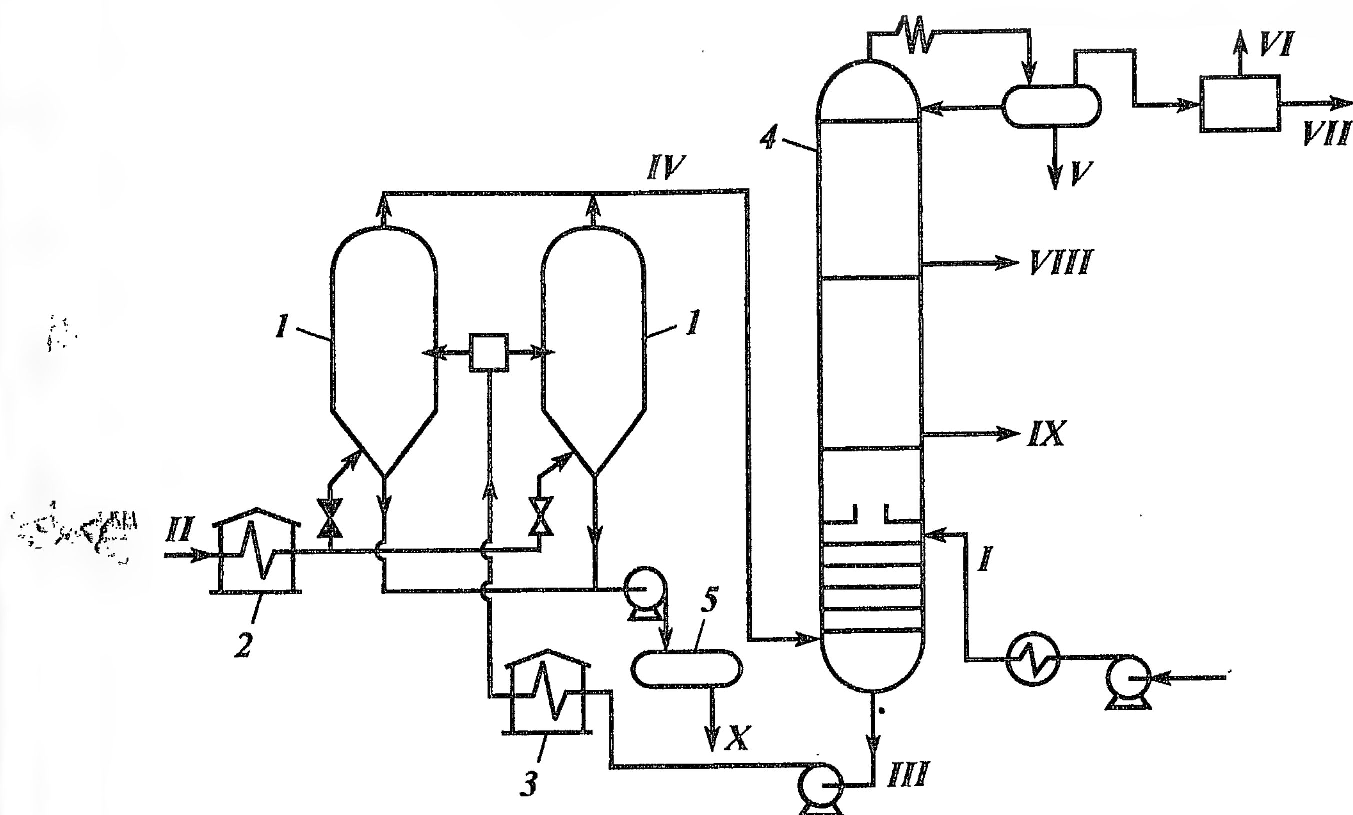


Рис. 4.27. Принципиальная схема процесса "Юрека":
1 – реакторы; *2* – печь получения перегретого водяного пара; *3* – печь нагрева вторичного сырья; *4* – колонна; *5* – сборник пека;
п о т о к и: *I* – сырье (гудрон); *II* – перегретый водяной пар; *III* – вторичное сырье; *IV* – пары из реактора; *V* – конденсат водяного пара; *VI* – водород; *VII* – сжиженный газ; *VIII* – фракция C_5 – 240 °С; *IX* – фракция 240–540 °С; *X* – пек

Крекинг-остаток после жесткого ТК используется как сырье коксования или вовлекается в котельные топлива МП и МПВА. После мягкого ТК, а также ВБ и ГВБ используется как маловязкое котельное топливо всех марок (как компонент). Если после ВБ или ГВБ из крекинг-остатка выделяется вакуумный газойль, то он используется как компонент сырья КК, а оставшийся крекинг-остаток идет на коксование или вовлекается в котельные топлива как компонент.

За все время существования ТК (а затем и ВБ) в эти процессы было внесено много усовершенствований. Остановимся на нескольких из них.

Процесс "Юрека" (Япония), показанный на рис. 4.27, осуществляют перегретым до 600 °С (в печи *2*) водяным паром *II*, который подают попеременно в два параллельных реактора *1*, куда поступает также сырье *I*, подогретое в колонне *4* (парами из реактора *IV*), а затем и в печи *3* до 500 °С. Водяного пара подают до 10 % (мас.), поэтому из колонны *4* выводится много конденсата *V* (и в этом один из основных недостатков процесса).

По этой технологии работает промышленная установка мощностью 1 млн т/год, которая дает около 650 тыс. т/год дистиллятов и примерно 300 тыс. т/год высококачественного пека (используется как связующее для металлургического кокса).

В табл. 4.18 приводится характеристика сырья и материальный баланс процесса "Юрека".

Таблица 4.18. Показатели качества сырья и материальный баланс процесса "Юрека"

Показатели	Величина	Примечание
Плотность сырья, кг/м^3	1025	–
Содержание серы, %	5,3	–
Коксуемость, %	21,4	–
Содержание V + Ni, мг/кг	178+53	–
Выход продуктов, % (мас.) от сырья:		
углеводородный газ C_1–C_4	4,3	–
бензино-керосиновая фр. C_5 – 240 °С	14,2	Серы – 1,2 % Металлов – 0,12 %
газойль 240–540 °С	50,5	Серы – 2,8 %
пек > 540 °С	30,5	Металлов – 0,3 %

Процесс "Шерри-П" (Япония) представляет собой мягкий ТК с добавлением к сырью угольной пыли для провоцирования отложения кокса на частицах угля, а не на стенках аппаратов.

Примерно тот же принцип положен в основу патента США (№ 4544479) для деметаллизации тяжелого сырья. Смесь 70–95 % мазута с большим содержанием металлов и 5–30 % угольной пыли греют до 420–450 °С (процесс ВБ), после чего отделяют жидкость с пониженным содержанием ванадия и никеля и твердую фазу (уголь с отложениями кокса и асфальтенами), содержащую больше 30 % металлов сырья.

Фирмой "Мобил-Ойл" предложен процесс ГВБ – висбрекинг тяжелого сырья в сверхжестком режиме в присутствии донора водорода – гидроароматического растворителя (обычно остаточная фракция КК).

4.4.2. КОКСОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Суммарная мощность коксования по сырью за рубежом составляет 24–25 млн т/год, причем в подавляющем большинстве случаев это коксование в необогреваемых камерах (замедленное коксование). Всего в зарубежных странах мощности установок замедленного коксования (УЗК) – 21 млн т/год (в том числе в США – 17,6 млн т/год).

Выход кокса составляет в среднем около 30 % от сырья, из них более 50 % кокса подвергают прокаливанию для снижения содержания серы. Остальной кокс используют как топливо в виде добавок к углям.

США экспортирует большое количество кокса, четверть которого закупает Япония для использования в металлургии.

Коксование как один из вариантов ТДП характеризуется теми же реакциями, что и в термокрекинге.

Сырье коксования – в основном гудроны с коксуемостью не менее 10 %. Содержание серы в сырье не должно превышать 1,5 %.

В табл. 4.19 приведена характеристика различных видов сырья коксования – от самого легкого до высокосернистого тяжелого с коксуемостью до 15–22 % и содержанием серы от долей процента до 3–4 %.

Таблица 4.19. Характеристика некоторых видов сырья для коксования

Сырье	Плотность, кг/м^3	Выход, % на нефть	Вязкость условная при 80 °С	Коксуемость, %	Содержание серы, %	Фракционный состав по Богданову: выкипает, %	
						до 350 °С	до 500 °С
Гудрон грозненских нефтей	977	27	–	7,5	0,5	2	32
Крекинг-остаток грозненских нефтей	940	28	4,8	9,0	0,4	18	64
Гудрон волгоградских нефтей:							
жирновской	956	–	28	8,2	0,63	1	23
коробковской	960	–	30	8,4	0,95	1	22
Экстракт селективной очистки масел волгоградских нефтей	960	–	5,0	4,2	0,9	5	63
Крекинг-остаток от переработки дистиллятных фракций волгоградских нефтей	950	–	2,7	6,2	0,64	9	66
Тяжелый газойль каталитического крекинга туймазинской нефти	910	–	–	2,8	2,0	18,5	–
Смола пиролиза	1125	–	2,9	18,1	0,5	51	90
Гудрон туймазинской нефти	993	33	29	15,7	2,4	9	47
Крекинг-остаток туймазинской нефти	1020	24	30	22	3,3	12	50
Гудрон арланской нефти	1014	43	95	16	4,4	6	40

Выход кокса ($W_к$) зависит главным образом от коксуемости сырья ($C_к$), и это наглядно показано на рис. 4.28. Для высокопарафинистого мазута мангышлакской нефти при коксуемости по Конрадсону $C_к$ = 5÷15 % выход кокса составляет $W_к$ = 5÷17 % (почти такой же, как коксуемость). Для самотлорской нефти он значительно выше, а для гудрона тяжелой котур-тепинской нефти – почти в 2,5 раза выше.

В среднем выход кокса описывается следующим эмпирическим уравнением: $W_к = 1{,}66\,C_к + 2$.

Существует такая характеристика сырья, как фактор парафинистости (ФП):

$$ФП = [H]\frac{1000}{\rho} - \frac{n}{100},$$

где [Н] – содержание водорода в сырье, % (мас.); ρ – плотность, кг/м^3; n – содержание фракций до 500 °С в сырье, % (об.).

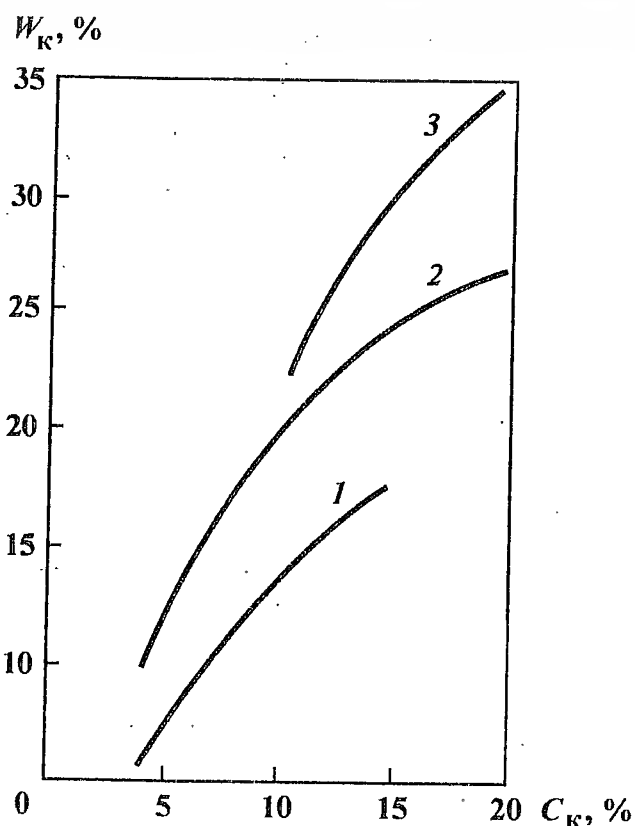


Рис. 4.28. Зависимость выхода кокса ($W_к$) от коксуемости сырья $C_к$:

1 – мазут мангышлакской нефти; *2* – гудрон самотлорской нефти; *3* – гудрон котур-тепинской нефти

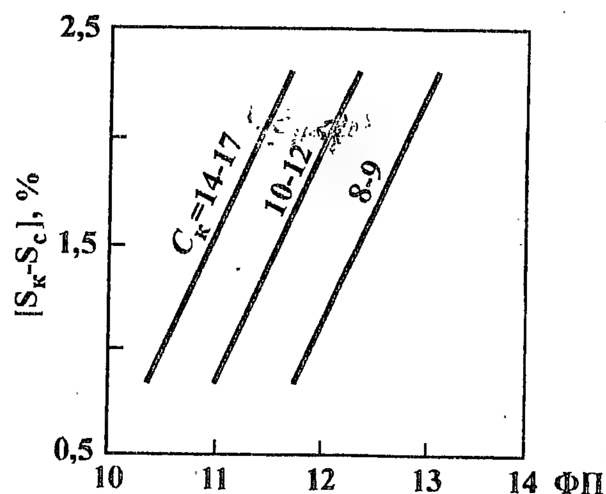


Рис. 4.29. Зависимость разности содержания серы в коксе и сырье $|S_к - S_с|$ от фактора парафинистости сырья (ФП) и коксуемости сырья (Ск)

В зависимости от ФП и коксуемости на рис. 4.29 показана разность содержания серы в коксе и в сырье. Видно, что чем больше ФП при данной коксуемости, тем больше эта разность и чем меньше коксуемость при данном ФП, тем меньше разность содержания серы в коксе и сырье.

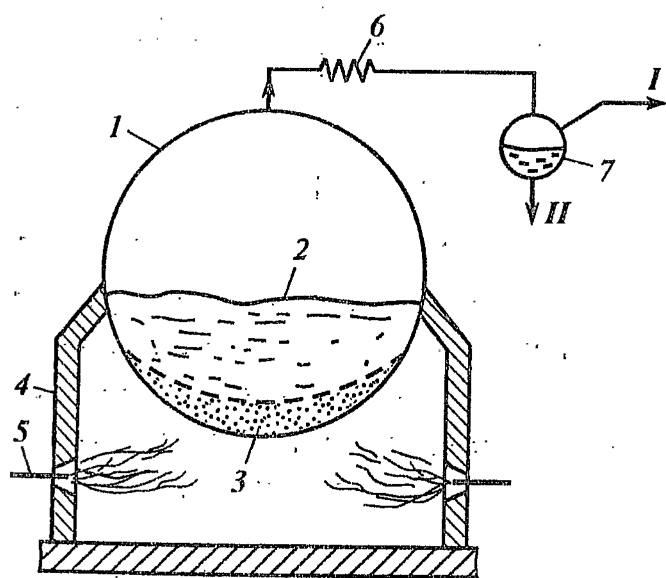


Рис. 4.30. Схема кубовой установки коксования:

1 – цилиндрический куб коксования; *2* – первоначально залитое сырье; *3* – "коксовый пирог"; *4* – печь; *5* – форсунки; *6* – холодильник; *7* – сепаратор;

потоки: *I* – газ; *II* – широкая бензино-газойлевая фракция

Существует три разновидности процесса коксования: периодическое, полунепрерывное (замедленное) и непрерывное.

Периодическое коксование в обогреваемых кубах (диаметр их 3–4 м, длина 10–12 м) схематически показано на рис. 4.30. Под кубом находится печь с множеством форсунок. В куб заливается сырье (примерно наполовину). В процессе нагрева оно испаряется, и кокс уплотняется до "коксового пирога" (*3*), а продукты испарения выводятся из куба и конденсируются.

После окончания цикла коксования куб пропаривают, открывают боковые люки и "коксовый пирог" вырубают и выгружают (вручную). Температура коксования 450–490 °С, время коксования 6–8 ч. На установке обычно используется 6–8 кубов.

Такие установки, несмотря на их малую производительность и архаичность труда на них, дают наибольший выход кокса [$W_к = (2 \div 3)C_к$] и кокс самый качественный, который ценится выше всего.

Замедленное (полунепрерывное) коксование в необогреваемых камерах применяется в 95 % всех установок. Вертикальные камеры (диаметр 5–6 м и высота 25–30 м) заполняются нагретым до 480–510 °С сырьем, которое в значительной части испаряется, а коксовый слой нарастает снизу вверх до полного заполнения камеры. На рис. 4.31 показана схема такой установки. Гудрон *I* предварительно нагревается в печи *5* до 300–350 °С, на нижних тарелках колонны *4* догревается парами коксования, во время которого самые тяжелые фракции паров конденсируются, образуя вторичное сырье *II*. Вторичное сырье догревается в основной печи *6* до температуры примерно 500 °С и через переключающее устройство поступает в одну пару коксовых камер (на установке – четыре камеры), где и коксуется. Другая пара камер (до этого заполнения коксом) пропаривается через скруббер, и после окончания пропарки кокс из них выгружается. Выгрузка кокса ведется с помощью гидробура под давлением воды 15 МПа; порушенный водой кокс вместе с водой стекает через нижний люк камеры на разгрузочную площадку.

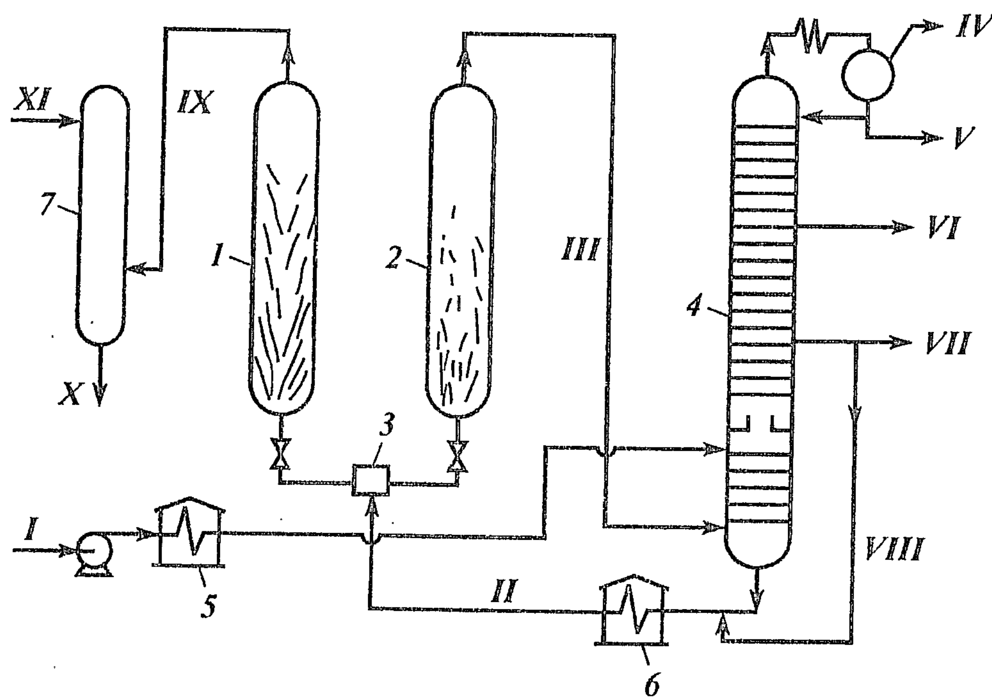


Рис. 4.31. Принципиальная схема установки замедленного коксования:
1 – коксовая камера (в режиме разгрузки); *2* – коксовая камера (в режиме коксования); *3* – переключающее устройство; *4* – фракционирующая колонна; *5* – сырьевая печь; *6* – печь вторичного сырья; *7* – скруббер;
потоки: *I* – сырье (гудрон); *II* – вторичное сырье; *III* – паровая фаза коксования; *IV* – газ; *V* – бензин; *VI* – легкий газойль; *VII* – утяжеленный газойль; *VIII* – рециркулят; *IX* – пары отпарки кокса; *X* – соляровая фракция с водой; *XI* – вода

Типичный цикл работы:

Коксование	24 ч
Пропарка и охлаждение	8 ч
Выгрузка кокса	6 ч
Закрытие и разогрев (и затем коксование)	10 ч

Параметры технологического режима (кроме указанных в тексте):

Давление в камерах, МПа	0,15–0,70
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	0,12–0,15
при переработке крекинг-остатков	0,08–0,10
Коэффициент рециркуляции тяжелого газойля	1,1–2,0
Межремонтный пробег установки (в зависимости от закоксованности печи), месяцев	6–8
Выход кокса	$W_к = (1,5 \div 1,8)C_к$

Печи – это основной узел, который определяет межремонтный пробег установки. Ее работу определяют:

- подача пара (конденсата) в змеевик для увеличения скорости потока;
- поддержание высокой массовой скорости сырья в змеевике (1200–1700 кг/($м^2$·с), тогда на выходе будет 30 м/с;
- ввод моющих добавок в количестве примерно 100 мг/кг сырья;
- равномерность подачи сырья в змеевик и отсутствие перебросов из камер в колонну.

Материальный баланс коксования различных видов сырья приведен в табл. 4.20.

Газ C_1–C_4 по составу близок к газу термического крекинга. Содержит много олефинов. Его направляют на ГФУ непредельных газов или используют как топливо.

Бензин близок по составу к бензину термокрекинга. Содержит около 50 % олефинов. Отношение октановых чисел ОЧм/ОЧи = 58/63. Имеет низкую химическую стабильность. После гидроочистки и риформинга может применяться как компонент автобензина.

Легкий газойль также содержит много олефинов (30–35 %). Используется как компонент сырья гидроочистки дизельного топлива, а также как газотурбинное топливо или печное бытовое.

Таблица 4.20. Материальный баланс коксования различных видов сырья

Сырье		Выход продуктов, %				
наименование	плотность, кг/$м^3$	газ и потери	бензин	легкий газойль	тяжелый газойль	кокс
Мазут	950	9,5	7,5	38	31	15
Полугудрон	965	10,0	12,0	31	25	22
Гудрон	990	11,0	16,0	27	22	24
Крекинг-остаток	1012	13,2	6,8	26	23	31
Утяжеленный крекинг-остаток	1024	11,0	7,0	25	22	35

Тяжелый газойль (фракция выше 350 °С) используется как компонент котельного топлива. Его подвергают также термическому крекингу для получения сажевого сырья и дистиллятного крекинг-остатка, который используют для получения кокса "игольчатой" структуры.

Кокс – высококонцентрированный углеродистый продукт, содержащий 90–97 % углерода, 2–7 % водорода (остальное – гетероатомы). После получения его обычно прокаливают (800 °С, 7 мин) до содержания летучих не более 7 %.

Кокс используется в цветной металлургии для выплавки алюминия и других цветных металлов (на выплавку 1 т алюминия требуется примерно 500 кг кокса). Для этого из кокса изготавливаются электроды и анодные массы и другие графитированные изделия.

"Мягкие" коксы (пеки) используются после специального повторного коксования для получения алмазов.

Марки коксов замедленного коксования – КЗ-25, КЗ-6 и КЗ-0 (цифры 25, 6 и 0 указывают на размер кусков кокса в мм, причем "0" означает мелкую фракцию или пыль).

Показатели качества кокса:

Содержание серы (4 сорта), %:	
малосернистый	До 1
среднесернистый	До 1,5
сернистый	До 4,0
высокосернистый	> 4,0
Зольность (3 сорта), %:	
малозольный	До 0,5
среднезольный	0,5–0,8
зольный	> 0,8
Содержание летучих (зависит от глубины конверсии сырья и технологии получения кокса), %	5–10
Влажность (для предотвращения смерзания), %	≤ 8 (бывает до 15)

Качество кокса характеризуется механическими свойствами – прочностью, упругостью, истираемостью частиц.

Непрерывное коксование (рис. 4.32) в псевдоожиженном слое кокса – процесс термоконтактного коксования (ТКК). Процесс внедрен с начала 60-х годов. Он стал применяться с целью получения дистиллятов, а не кокса, так как в нем $W_к = 1{,}1 \div 1{,}2\ C_к$, из-за малого времени реакции. По этой причине жидкие продукты ТКК – наиболее тяжелые по фракционному составу.

Нагретое непосредственно парами сырья из реактора в теплообменнике *1* первичное сырье в виде уже вторичного сырья *II* через печь *6* поступает в реактор *2*. В реакторе находится кипящий слой микросферического кокса, на котором сырье коксуется (на поверхности микросферических частиц). Снизу реактора балансовое количество кокса *IV* выводится, а основное количество перетекает в регенератор. В регенераторе за счет подачи горячего воздуха часть кокса сгорает, температура оставшегося кокса повышается и с такой температурой он перетекает вновь в реактор для коксования. Дымовые газы от сгорания кокса в регенераторе через котел-утилизатор *5* выбрасываются в атмосферу.

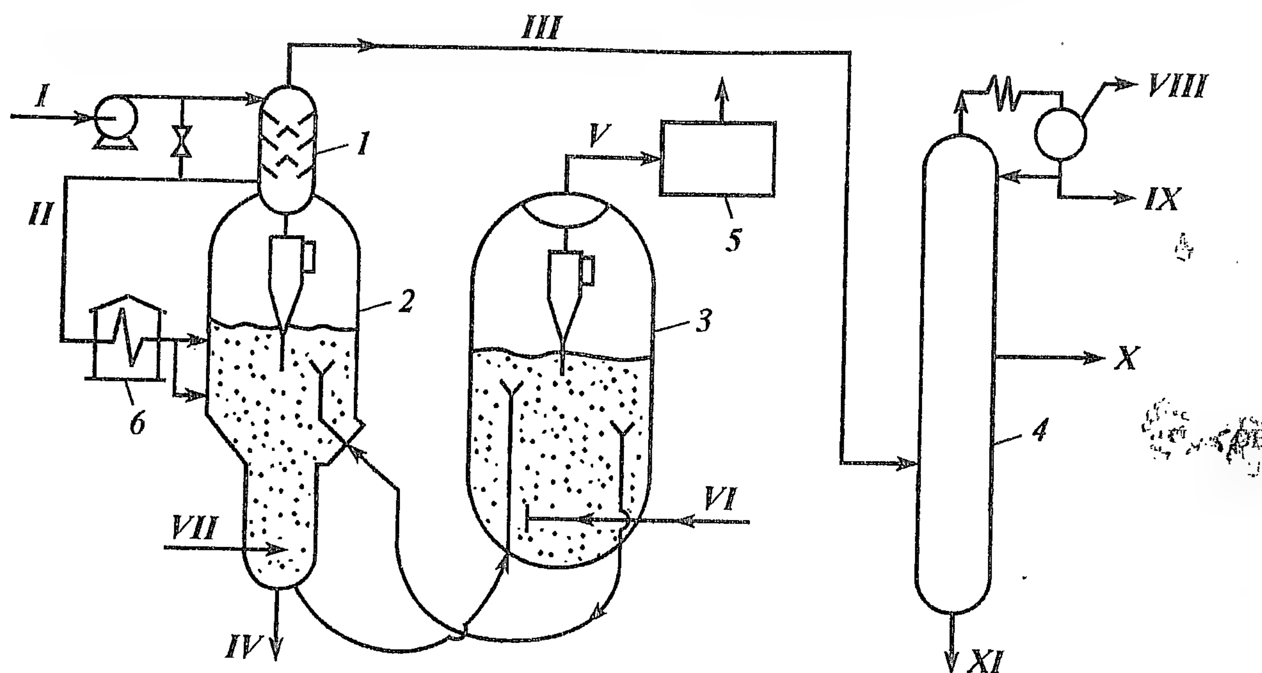


Рис. 4.32. Принципиальная схема процесса термоконтактного (непрерывного) коксования (ТКК):

1 – подогреватель сырья; *2* – реактор коксования; *3* – нагреватель кокса; *4* – фракционирующая колонна; *5* – котел-утилизатор; *6* – печь;

п о т о к и: *I* – сырье (гудрон); *II* – вторичное сырье; *III* – пары коксования; *IV* – кокс; *V* – дымовой газ; *VI* – воздух; *VII* – водяной пар; *VIII* – углеводородный газ; *IX* – бензин; *X* – легкий газойль; *XI* – тяжелый газойль

Пары коксования *III* после теплообменника *1* поступают в ректификационную колонну *4*, где они разделяются на газ *VIII*, бензин *IX*, легкий газойль *X* и тяжелый газойль *XI*.

Процесс пока широкого распространения не получил, но в перспективе за ним, по-видимому, будущее, так как он дает много дистиллятов для глубокой переработки нефти (каталитического крекинга), а кокс легко газифицируется в синтез-газ и при этом может быть получен ценный ванадий.

Параметры технологического режима:

Температура, °С:	
в реакторе	510–540
в регенераторе	600–610
Время, мин:	
коксования в реакторе	6–12
разогрева кокса в регенераторе	6–10
Давление в реакторе, МПа	0,15
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	0,6–1,0
Кратность циркуляции кокса, кг/кг	6–8
Интенсивность горения кокса, кг/(т·ч)	30–40
Размер частиц кокса (микросферический порошок), мкм	75–300

В процессе получают (в %):

Газ	В среднем 10
Бензин	В среднем 12
Фракция 200–560 °С	63
Кокс	15

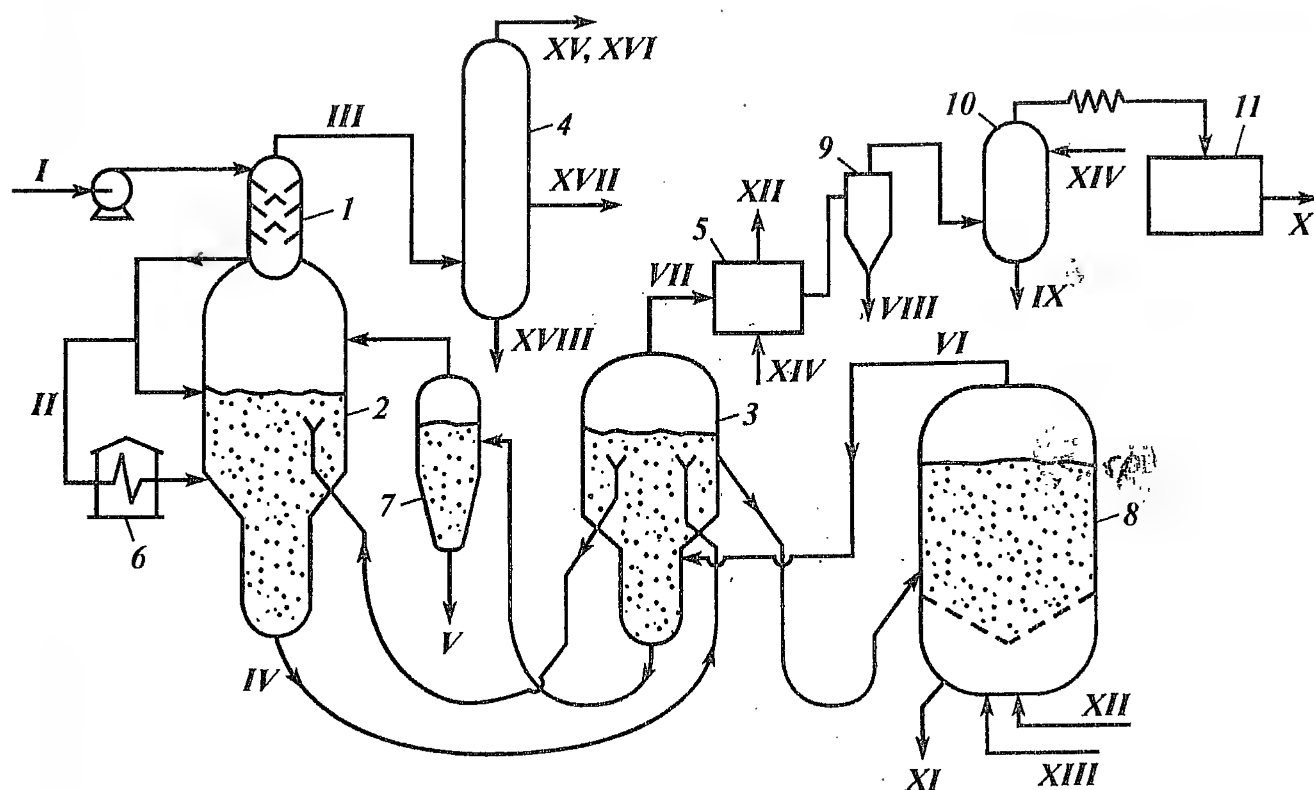


Рис. 4.33. Принципиальная схема процесса "Флексикокинг":
1–6 – см. рис. 4.32; *7* – колонна вывода продувочного кокса; *8* – газогенератор; *9* – циклон; *10* – скруббер; *11* – конвертор сернистых соединений;
п о т о к и: *I–IV* – см. рис. 4.32; *V* – продувочный кокс; *VI* – сырой горячий синтез-газ; *VII* – синтез-газ из нагревателя кокса; *VIII* – пыль; *IX* – пульпа; *X* – очищенный синтез-газ; *XI* – зола; *XII* – водяной пар; *XIII* – воздух; *XIV* – вода; *XV*, *XVI* – газ-бензин; *XVII* – легкий газойль; *XVIII* – тяжелый газойль

При этом как микросферический кокс, так и малоценный кокс марки КЗ-0 (особенно если он высокосернистый) могут служить ценным сырьем для выделения из них дефицитных металлов.

Примером такого комбинированного процесса коксования может служить показанный на рис. 4.33 процесс "Флексикокинг".

В основе этого процесса лежит почти такой же процесс ТКК, но в отличие от него кокс не разогревается горением, а направляется на газификацию, и высокотемпературный генераторный газ (1000 °С) разогревает кокс. Здесь так же, как и в ТКК, из реактора в регенератор циркулирует кокс и очень малая его часть из регенератора через продувочную колонну *7* выводится из системы. Основная часть балансового количества кокса направляется в газификатор (газогенератор) *8*, где за счет паровоздушного дутья из кокса получают горячий газогенераторный газ (синтез-газ), который пропускают через нагреватель кокса *3* и далее он (синтез-газ *VII*) через котел-утилизатор *5* проходит обеспыливание в циклоне *9* и скруббере *10* и поступает на очистку от сернистых соединений в конвертор *11*.

Остатком в газогенераторе является зола *XI*, которая представляет собой концентрат металлов (тысячи мг на кг золы) и служит сырьем для извлечения таких ценных металлов, как ванадий и никель. Такая установка мощностью 1,5 млн т/год действует в Роттердаме с 1984 г. Такие же установки, но мощностью по 1 млн т/год работают с 1976 г. в Японии и с 1982 г. – в Венесуэле.

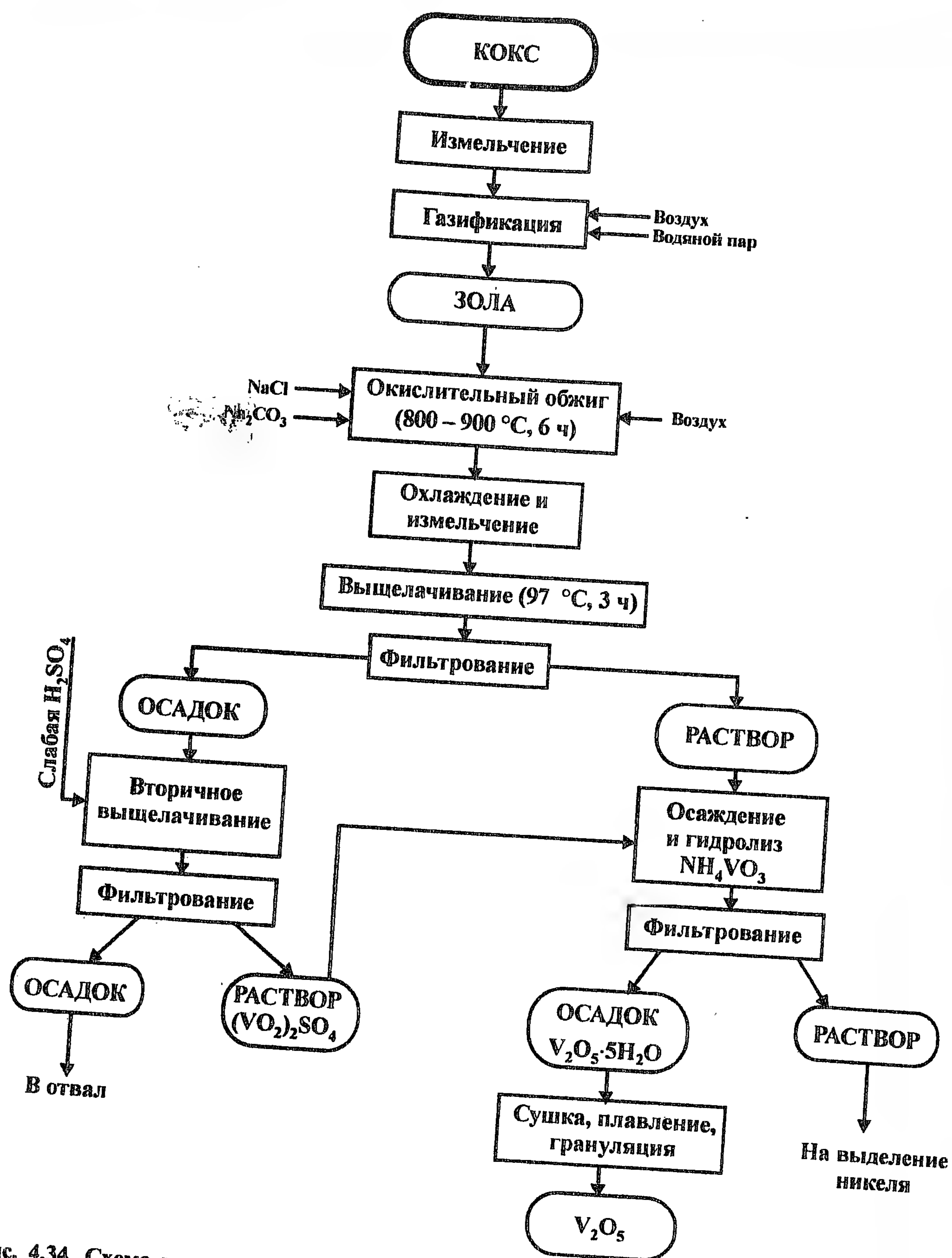


Рис. 4.34. Схема получения пентоксида ванадия из кокса природного нефтебитума месторождения Атабаска (Канада)

Коксовый газ, пройдя котел-утилизатор *5*, систему обеспыливания и сероочистку, направляется потребителю (как топочный газ) или на синтез метанола или углеводородов (см. далее главу 5).

Размеры аппаратов роттердамской установки очень внушительны:

- реактор – диаметр 8 м, высота 75 м;
- регенаратор (подогреватель кокса) – диаметр 12 м, высота 35 м;
- газогенератор – диаметр 16 м, высота 26 м.

Температуры:

- в реакторе – 550 °С;
- в подогревателе кокса – 650 °С;
- в газогенераторе – 800–1000 °С.

Состав коксового газа: CO – 20 %, CO_2 – 8 %, CH_4 – 20 %, H_2 – 20 %, N_2 – 50 %.

Видно, что почти половину газа составляют горючие компоненты и из него синтезом можно получить углеводородные компоненты.

Характеристики и установки, построенной в Японии, следующие:

Расход сырья, $м^3$/сут	3240
Коксуемость сырья, %	23,3
Содержание серы в сырье, %	5,0
Выход продуктов, в %:	
газ $C_1 - C_4$	10,3
бензин C_5 – 180 °С	19,5
фракция 180–510 °С	49,5
кокс (общий)	30,0
в том числе:	
газифицированный	29
продувочный	1
коксовый газ	23 000*

*В $м^3$ (в мазутном эквиваленте).

Примером того, как из кокса (или золы коксования) можно получать ценные металлы (ванадий и никель), является технология, уже освоенная в нескольких странах. Так, в Канаде, США и Венесуэле работает 8 установок по добыче металлов из нефти.

В качестве примера на рис. 4.34 схематически показана последовательность операций по получению ванадия и никеля из кокса природного нефтебитума Атабаски (содержание ванадия – 200 мг/кг). В коксе содержание ванадия составляет уже 1000 мг/кг, а в золе после газификации кокса – 23 000 мг/кг и 2,6 % серы.

Объем производства пентаоксида ванадия (V_2O_5) на одной установке – 550 т/год (в 2 раза превышает потребность Канады), а общее производство – 1660 т/год.

4.5. ГИДРОКРЕКИНГ

Назначение процесса гидрокрекинга (ГК) – получение светлых нефтепродуктов из тяжелого нефтяного сырья глубоким каталитическим превращением при высоком парциальном давлении водорода.

Процесс внедрен в начале 60-х годов. Сейчас в мире более 100 установок общей мощностью около 80 млн т/год.

Гидрокрекинг – наиболее универсальный процесс, с помощью которого можно получить любые светлые нефтепродукты – от жирного газа до дизельного топлива и масла.

Существуют многочисленные варианты процесса в зависимости от фракционного состава сырья, набора конечных продуктов, типа катализатора и схемы. На рис. 4.35 приведена классификация всех возможных схем гидрокрекинга.

Принципиально существует две группы процессов: собственно гидрокрекинг ("чистый") с вводом водорода и без вывода углерода и процесс смешанный, когда часть углерода выводится. Наиболее поливариантен первый из них, состоящий из дистиллятного процесса (5 вариантов по продуктам) и остаточного, подразделяемого на прямой ГК глубокой и неглубокой переработки и два процесса с предварительным облагораживанием сырья.

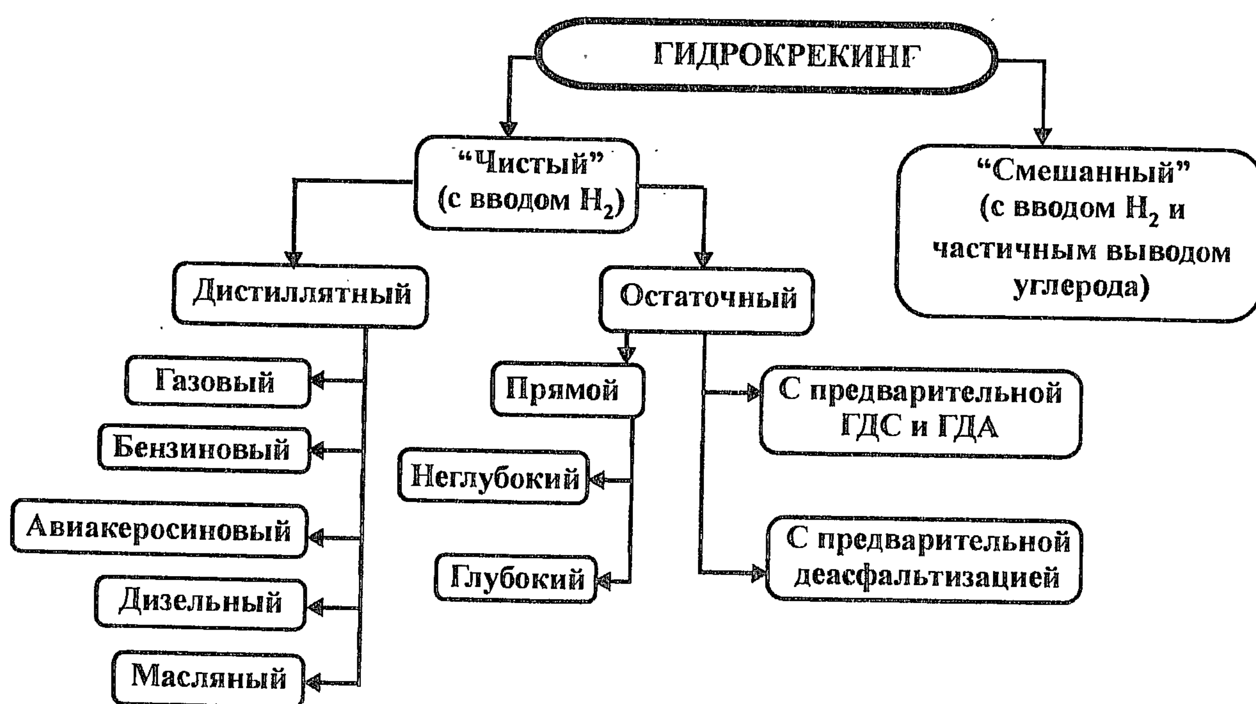


Рис. 4.35. Классификация схем гидрокрекинга

Неглубокий ГК остаточного сырья – это получение сырья КК или малосернистого котельного топлива. Глубокий же ГК направлен на получение светлых нефтепродуктов.

В зависимости от исходного сырья и глубины конверсии как дистиллятный, так и остаточный процессы ГК могут быть одноступенчатыми и двухступенчатыми.

Наконец, существуют варианты ГК по давлению процесса: обычный (давление 15–20 МПа) и легкий (давление 5–7 МПа) ГК для получения дизельного топлива и сырья КК из вакуумных газойлей или неглубокой гидродесульфаризации мазутов.

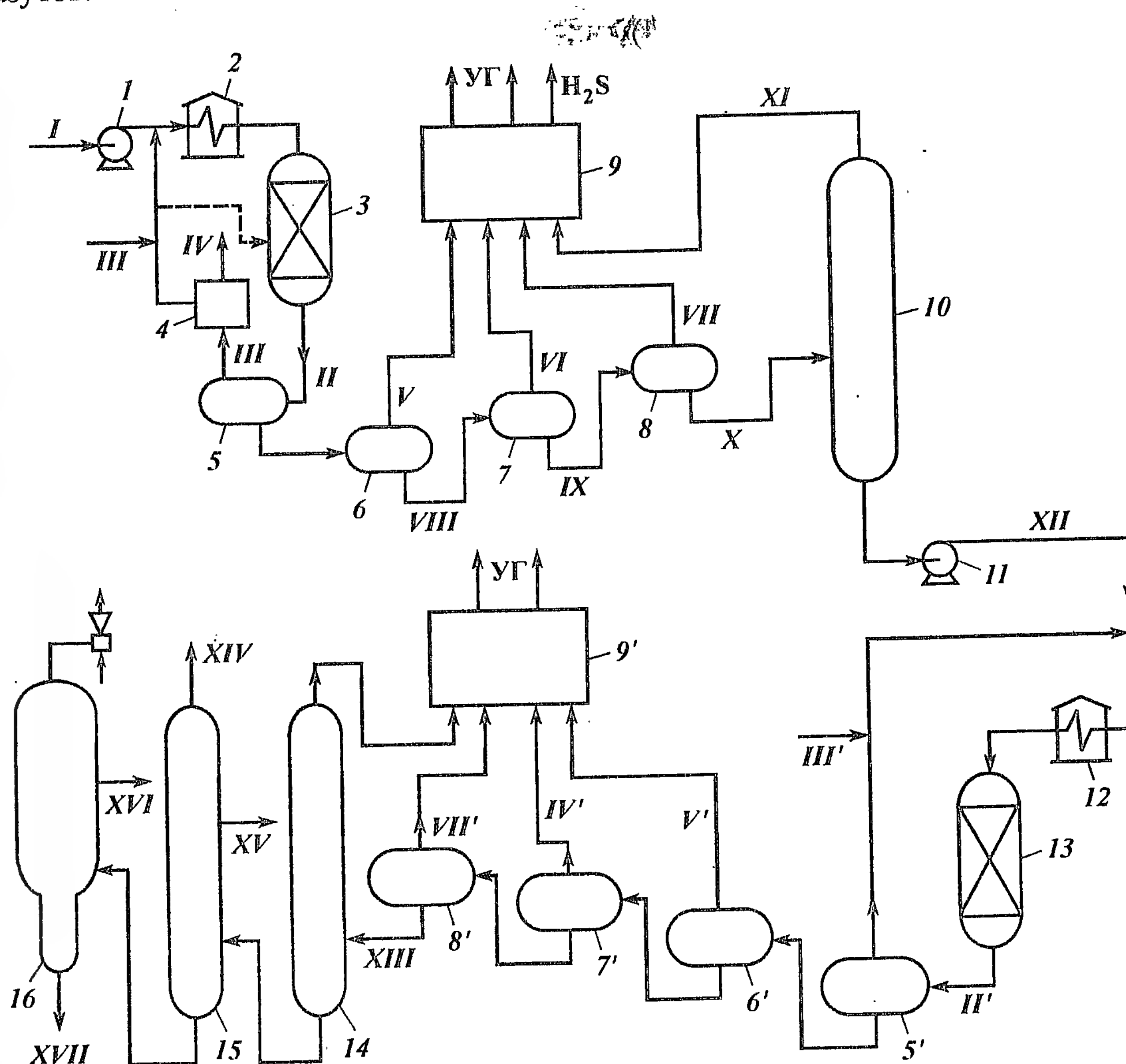


Рис. 4.36. Принципиальная схема установки двухступенчатого гидрокрекинга:
1 – сырьевой насос; *2*, *12* – печи 1-й и 2-й ступеней; *3*, *13* – реакторы 1-й и 2-й ступеней; *4* – блок очистки ВСГ; *5* – сепаратор высокого давления; *6*, *7*, *8* – сепараторы среднего, полусреднего и низкого давления; *9* – блок очистки углеводородных газов; *10* – стабилизационная колонна; *11* – насос 2-й ступени; *14* – колонна стабилизации; *15* – атмосферная колонна; *16* – вакуумная колонна; потоки: *I* – сырье; *II* – продукты реакции; *III* – ВСГ; *IV* – сероводород; *V*, *VI*, *VII* – углеводородные газы; *VIII*, *IX*, *X* – жидкие фазы сепараторов; *XI* – газ стабилизации; *XII* – гидрообессеренный продукт на 2-ю ступень; *XIII* – конечный стабильный гидрогенизат на фракционирование; *XIV*, *XV*, *XVI* – дистиллятные продукты; *XVII* – гудрон

Процессы гидрокрекинга идут по очень сложной схеме, но в основе их лежат следующие реакции:

- гидрогенолиз гетероорганических соединений (серы, азота, кислорода);
- гидрирование ароматических соединений;
- разрыв нафтеновых колец;
- деалкилирование циклических соединений;
- расщепление парафинов и алкильных цепей;
- изомеризация образующихся в процессе реакций осколков;
- насыщение водородом разорванных связей.

Реакции полимеризации и конденсации с образованием кокса сильно заторможены.

Большая часть реакций на кислотных катализаторах протекает по карбкатионному механизму. В результате в продуктах содержится очень мало низкомолекулярных углеводородов – метана и этана.

На рис. 4.36 показана принципиальная схема дистиллятного двухступенчатого ГК. Обе ступени работают под высоком давлением, поэтому имеют 4 стадии сепарации.

Назначение 1-й ступени – гидрогенолиз сернистых и азотистых соединений, а также металлоорганики. Соответственно, катализаторами на этой ступени являются оксиды кобальта и молибдена на оксиде алюминия (катализаторы АКМ и АНМ с 10–20 % оксидов). Используют также никельвольфрамовый катализатор.

Кроме основных реакций гидрогенолиза на 1-й ступени идут также побочные реакции – гидрирование АрУ и ОлУ. Скорость этих побочных реакций выше, чем основных, и расход водорода на них, соответственно, в 2–3 раза выше.

Характеристика катализаторов 1-й ступени гидрокрекинга приведена в табл. 4.21 для двухстадийного процесса.

На 2-ступень ГК поступает глубоко гидроочищенное сырье, и здесь идут реакции деструкции (как в КК), но в среде водорода. Механизм их пока до конца

Таблица 4.21. Характеристика катализаторов 1-й ступени гидрокрекинга для двухстадийного процесса

Показатели	Первая стадия		Вторая стадия		
	Образцы				
	1	2	3	4	5
Состав, %:					
оксид никеля	7	32	10	10	9
триоксид молибдена	21	60	18	18	20
алюмосиликат	–	–	28	36	–
цеолит	–	–	–	–	19
оксид алюминия	72	8	44	36	52
Насыпная плотность, г/см^3	0,9	1,1	0,9	0,9	0,8
Прочность, кг/мм	1,2	1,5	2,4	1,5	2,2
Удельная поверхность, м^2/г	150	77	190	190	240
Удельный объем пор, см^3/г	0,36	0,24	0,36	0,40	0,38

не ясен. Из-за высокого парционального давления водорода подавляются реакции уплотнения (насыщаются даже смолы и асфальтены).

Катализаторы 2-й ступени бифункциональные: металлы (платина, палладий или никель) на активном оксиде алюминия (таблетки диаметрол 1,5–3,0 мм). Обычно катализаторы не регенерируются из-за необратимой деактивации тяжелыми металлами сырья.

Расход водорода на ГК является наиболее высоким из всех гидрогенизационных процессов и зависит он от следующих факторов:

- вариант ГК, т.е. глубина конверсии;
- химический состав сырья, в частности отношение С:Н в сырье и конечных продуктах.

Общий расход водорода на обе ступени при гидрокрекинге вакуумного газойля [в % (мас.) на сырье] составляет для разных вариантов ГК (см. рис. 4.35):

Бензиновый	3,5–4,0
Авиакеросиновый	3,0–3,5
Дизельный	2,0–2,5
Масляный (или сырья КК)	0,5–1,5

Режим ГК выбирается из следующих соображений.

Температура процесса равна 370–450 °С, в зависимости от сырья и варианта процесса. При дистиллятном сырье она составляет 370–420 °С, а при остаточном – 400–450 °С.

Давление обычно равно 15–20 МПа. На новых катализаторах процессы проводятся при 10–12 МПа.

В результате создания и становления легкого гидрокрекинга (лГК), проводимого при давлении 5–7 МПа, получается нечто среднее между ГК и ГО. Если процесс ГО при получении сырья для КК заменить на лГК, то можно получить 15–30 % высококачественного дизельного топлива на стадии очистки сырья.

В качестве примера в табл. 4.22 приводятся показатели процесса легкого гидрокрекинга (одностадийного) по отечественным и зарубежным данным.

Таблица 4.22. Характеристики технологического режима и материальный баланс процесса лГК

Показатели	Отечественные данные (ВНИИ)	Зарубежные данные ("UOP")
Давление, МПа	5	До 7
Температура, °С	420–450	440–460
Взято, %:		
сырья	100	–
водорода	0,9	–
Получено, %:		
углеводородный газ	2,5	–
бензин	1,8	2,0
дизельное топливо летнее	34,2	24,7
сырье каталитического крекинга	59,8	69,2
сероводород + аммиак	1,6	–
потери	1,0	–

Таблица 4.23. Материальный баланс различных вариантов процесса ГК

Показатели	Газовый ГК	Топливные варианты ГК			
		одноступенчатый ГК	двухступенчатый ГК		
			бензиновый	авиакеросиновый	дизельный
Сырье	Нафта 140–200 °C	Вакуумный газойль			
Получено:					
газ C_1–C_2	12	3	6	6	5
газ C_3–C_4	83	–	11	10	4
бензин C_5 – 180 °C	5	5	51	23	15
авиакеросин 120–240 °C	–	–	–	–	–
дизельное топливо 180–350 °C (240–350 °C)	–	43	25	10	67
остаток выше 350 °C	–	48	6	10	8
Выход сероводорода	–	2,2	2,3	2,3	2,3
Расход водорода	1,5	0,8	4,1	3,8	2,4

В общем случае, чем выше при ГК давление, тем глубже конверсия и насыщение готовых нефтепродуктов водородом.

Скорость подачи сырья в зависимости от требуемой конверсии лежит в пределах 0,5–0,4 $ч^{-1}$. Оптимальная скорость подбирается в пилотных условиях и обычно составляет 1,0–1,5 $ч^{-1}$.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) в зависимости от качества сырья и глубины конверсии составляет 500–1200 $нм^3/м^3$ сырья. Кратность увеличивают с ростом содержания в сырье серы, азота и металлов, а также олефиновых углеводородов.

Материальный баланс процесса (в % от сырья) приведен в табл. 4.23.

Газ сухой C_1–C_2 насыщенный используется как топливный газ или как сырье для получения водорода.

Газ сжиженный C_3–C_4 также насыщенный используется как моторное топливо или направляется на установку ГФУ для получения пропана и бутана как сырья для нефтехимии.

Бензин имеет ОЧм = 75, не содержит олефинов, используется как компонент автомобильного бензина А-76. Другой вариант его использования – вторичная перегонка с получением C_5 – 85 °С (ОЧм = 85), являющегося компонентом автомобильного бензина 85–180 °С (ОЧм = 66); его направляют на каталитический риформинг и получают бензин с ОЧи = 96.

Керосин авиационный используется как реактивное топливо, так как имеет температуру начала кристаллизации ниже минус 60 °С и ВНП = 20 мм.

Дизельное топливо имеет высокое цетановое число (ЦЧ = 50÷55), низкое содержание серы (0,01 %) и умеренную температуру застывания (минус 10 – минус 20 °С). Используется как компонент топлива "Л" или, после депарафинизации, как топливо "З".

Остаток выше 350 °С – по всем показателям прекрасное сырье для КК и, конечно, он может использоваться как котельное топливо.

4.5.1. ГИДРОКРЕКИНГ ОСТАТКОВ

Создание процессов гидрокрекинга остатков интенсивно ведется как на стационарном слое катализатора, так и в трехфазном кипящем слое суспендированного катализатора.

Прямой глубокий гидрокрекинг остатков на стационарном слое катализатора почти не реализуется из-за быстрой деактивации катализатора. На стационарном слое реализуется лишь гидрокрекинг остатков с небольшой конверсией, нацеленной только на удаление серы, азота и металлов, т.е. процессы гидродесульфаризации и гидродеметаллизации.

При двухступенчатом гидрокрекинге остатков в стационарном слое возможно глубокое превращение сырья, если на 1-й ступени остаток облагораживается деасфальтизацией или другими процессами.

При сочетании (комбинировании) деасфальтизации с гидрокрекингом возникает проблема утилизации асфальтенов (сжиганием, парокислородной газификацией или получением из них битумов). Для остатков, содержащих металлов больше 500 мг/кг, сочетание деасфальтизации с гидрокрекингом вообще нецелесообразно, и поэтому для них возможен лишь процесс гидродеметаллизации с целью получения котельного топлива.

Наиболее характерными для ГК остатков глубокой конверсии являются процессы с трехфазным кипящим слоем катализатора, позволяющим непрерывно выводить и вводить часть катализатора (процессы "H-oil", "LC-Fining" и др.), но из-за сложности они пока широкого распространения не получили.

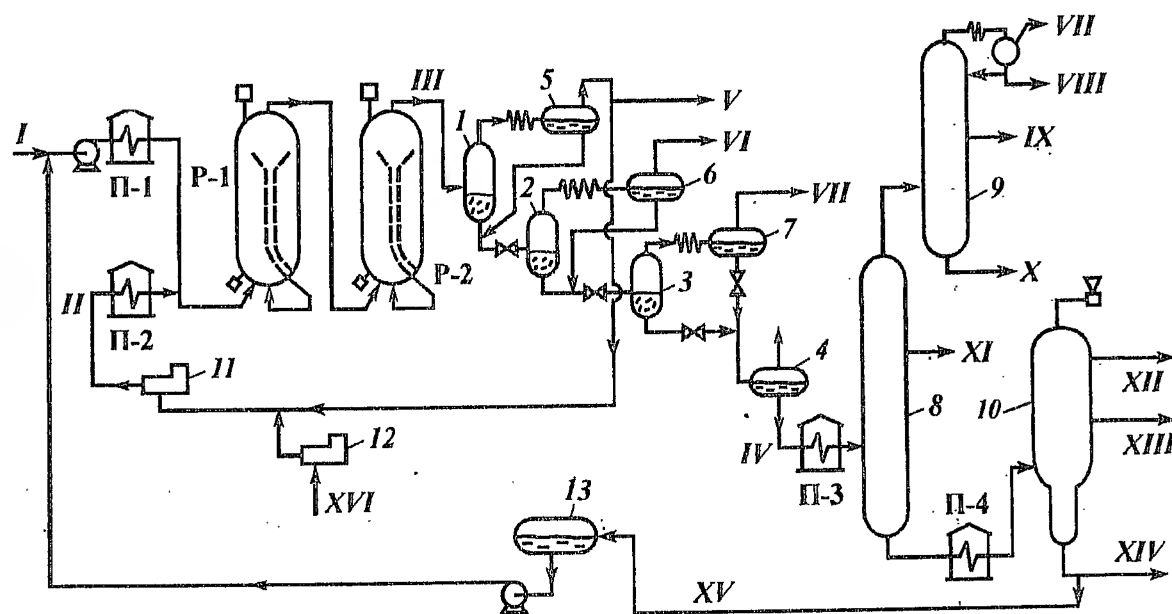


Рис. 4.37. Принципиальная схема процесса "Н-ойл":
П-1–П-4 – трубчатые печи; Р-1, Р-2 – реакторы 1-й и 2-й ступеней; *1*, *2*, *3*, *4* – горячие сепараторы высокого, промежуточного, среднего и низкого давления; *5*, *6*, *7* – холодные сепараторы высокого, промежуточного и среднего давления; *8*, *9* – атмосферная и бензиновая колонны; *10* – вакуумная колонна; *11*, *12* – водородные компрессоры; *13* – емкость рецикла;
п о т о к и: *I* – сырье; *II* – ВСГ; *III* – продукты реакции; *IV* – жидкая фаза продуктов реакции; *V* – отдув ВСГ; *VI*, *VII* – углеводородные газы среднего и низкого давления на блоки очистки; *VIII* – сжиженный газ; *IX* – бензин; *X* – керосин; *XI* – дизельное топливо; *XII* – легкий вакуумный газойль; *XIII* – вакуумный газойль; *XIV*, *XVI* – гудрон выше 550 °С; *XV* – рецикл

На рис. 4.37 показана принципиальная схема процесса "H-oil" (фирма "Hydrocarbon Res"), а на рис. 4.38 – схема устройства реактора. Процесс этот универсальный, рассчитанный на любое сырье, включая гудроны. Схема сепарации продуктов реакции в этом процессе подобна схемам ГК на 20 МПа, а блок фракционирования включает в себя вакуумную колонну для получения фракции 350–550 °С (*XIII*) – сырья крекинга. Получаемый при этом гудрон выше 550 °С частично рециркулирует (*XVI*) в сырье установки.

Особенность процесса – в устройстве его реакторов с трехфазным кипящим слоем микросферического катализатора. Сырье *I* (см. рис. 4.38) поступает нагретым в печи до 450 °С в смеси с ВСГ и частично испаренным, поэтому слой катализатора "кипит" в слое "А", который затем переходит в суспендированный слой "В" (так как нарастает количество превращенного в легкие фракции сырья) и затем, по мере все большего образования газа, – в тройной слой "D" (газ, жидкая фаза сырья и катализатор). Пройдя отбойный конус, газопаровой поток сепарируется в зоне "С" и покидает реактор.

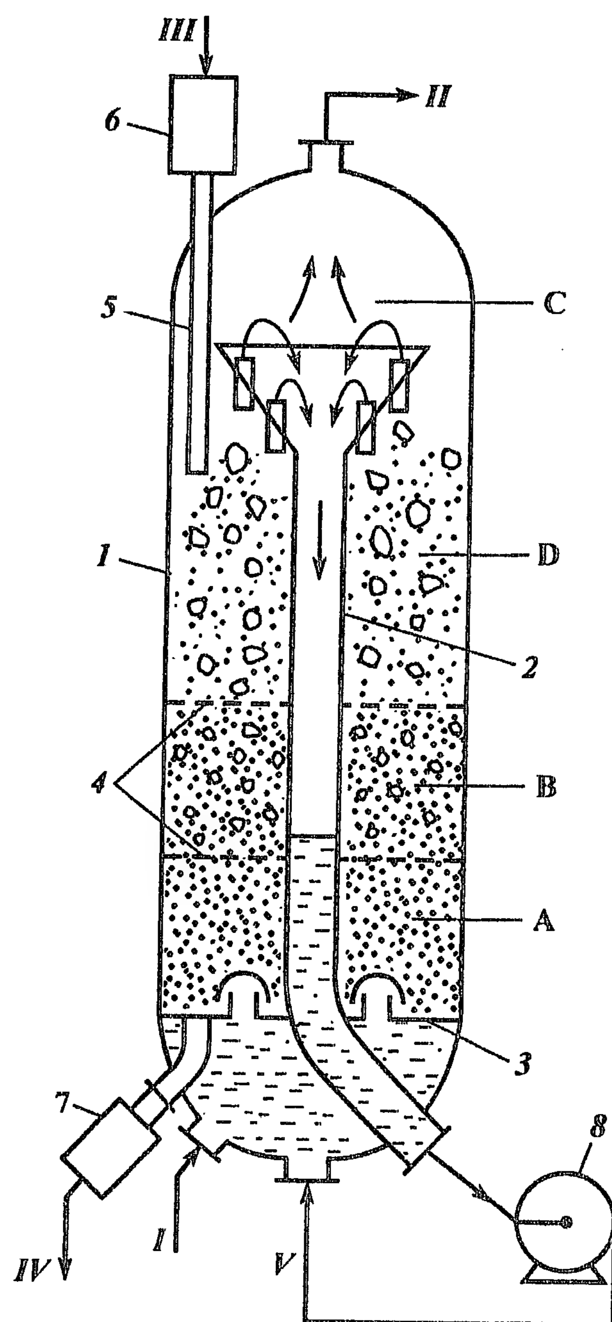


Рис. 4.38. Схема реактора процесса "Н-ойл" с тройным суспендированным слоем "кипящего" катализатора:

1 – корпус; *2* – центральная труба для сепарации паров от жидкости и примесей катализатора; *3* – распределительная тарелка; *4* – решетки; *5* – труба для ввода свежего катализатора; *6*, *7* – шлюзовые камеры; *8* – насос;

потоки: *I* – сырье; *II* – продукты реакции; *III* – свежий катализатор; *IV* – отработанный катализатор; *V* – циркулирующая жидкость; А – слой кипящего катализатора; В – суспендированный слой; D – тройной слой (газ – жидкость – катализатор); С – зона сепарации жидкости

Через шлюзовые камеры *6* и *7* свежий катализатор *III* догружается в реактор (по трубе *5*), а отработанный (закоксованный) *IV* выгружается из реактора.

Для поддержания режима кипящего слоя отсепарированная в центральной трубе жидкость вновь подается насосом вниз реактора.

Первая такая установка пущена в США (мощностью 950 м^3/сут), вторая – в Кувейте (мощностью 8580 м^3/сут с конверсией 55 %), а третья – в Мексике (мощностью 2940 м^3/сут).

По такой же схеме работает установка "LC-Fining" (фирма "Lummus"), но устройство реакторов у нее иное. В работе находятся пока две такие установки – на 9500 и 6360 м^3/сут.

Качество перерабатываемого сырья и баланс переработки сырья на установках "H-oil" и "LC-Fining" приведены в табл. 4.24.

Видно, что из очень тяжелого сырья этими процессами можно получить 20–30 % светлых топлив и 40–50 газойля для каталитического крекинга с содержанием серы 0,6–0,9 % при небольшом выходе газа (2–6 %).

Но отсутствуют данные по расходу катализатора, общему пробегу без ремонта и надежности работы реактора и его узлов.

Другой тип установки ГК остаточного сырья – это установки со стационарным слоем катализатора, но перерабатывающие предварительно гидродесульфаризированное или гидродеметаллизованное сырье. Типичные представители этих установок – "RSD-Unibon" и "RSD-Unibon (BOC)" (фирма "UOP"). Сейчас в мире действует около 40 таких установок общей мощностью 30 млн т/год. Надо отметить, что в установка "RSD-Unibon (BOC)" остаток последнего сепаратора подвергают термокрекингу. В целом же эти процессы позволяют получить 50–

Таблица 4.24. Показатели качества сырья и материальный баланс процессов "H-oil" и "LC-Fining"

Показатели	Процессы		
	"H-oil"	"LC-Fining"	
		мазут	гудрон
Плотность, кг/м^3	1006	982	1033
Содержание, %:			
серы	4,0	4,5	4,2
азота	0,41	–	–
Содержание ванадия и никеля, мг/кг	160	127	380
Выход продуктов, % от сырья:			
газ C_1–C_3	5,7	2,0	1,7
бензин C_4 – 204 °C	20,5/0,16*	9,2	12,7
дизельное топливо 204–343 °C	27,5/0,94*	12,2	16,8
вакуумный газойль 343–540 °C	34,7/1,6*	51,0	39,1
гудрон выше 540 °C	9,7/2,6*	29,3/0,9*	36,7/0,6*
Расход водорода, м^3/м^3 сырья	196	150	223

* В знаменателе приведено содержание серы.

Таблица 4.25. Показатели качества сырья и материальный баланс процессов "RSD-Unibon" и "RSD-Unibon (BOC)"

Показатели	Мазут ["RSD-Unibon"]	Гудрон ["RSD-Unibon (BOC)"]
Плотность, кг/м^3	953	1102
Содержание серы, %	3	4
Коксуемость, %	8	21
Содержание ванадия и никеля, мг/кг	34	48
Выход продуктов, % на сырье:		
газ C_1–C_4	0,7	1,8
бензин C_5 – 180 °C	2,0	5,0
дизельное топливо 180–343 °C	6,7/0,04*	6,5/0,12*
вакуумный газойль 343–566 °C	59,8/0,11*	34,5/0,25*
гудрон выше 566 °C	28,9/0,7*	53,0/1,0

* В знаменателе приведено содержание серы.

70 % дистиллятов (в том числе для каталитического крекинга), очень мало серы и остатков выше 560 °C с содержание серы до 1 % (табл. 4.25).

"Смешанные" процессы (с вводом водорода и частичным выводом углерода) нашли ограниченное применение. В частности, процесс "Dina cracking", представляющий собой термогидрокрекинг, перерабатывает гудрон, но не на катализаторе, а на инертном адсорбенте. Гудрон в нижней зоне реактора газифицируется паром, и водород, образующийся в зоне гидрокрекинга, взаимодействует в верхней зоне со свежим сырьем.

Процесс идет при 540 °C, давлении 2,8 МПа. При этом получают: газа – 32 %, бензина до 205 °C – 43 %, дизельной фракции – 5 % и фракции 350–500 °C – 20 % (это данные по первой полупромышленной установке).

Примерно такие же показатели у процесса "Canmet".

4.5.2. ПОЛУЧЕНИЕ МАСЕЛ ГИДРОКРЕКИНГОМ

Это один из перспективных процессов, позволяющих получать масла экологически чистым путем, с достаточно большим выходом от сырья и с высоким индексом вязкости.

По состоянию на 1995 г. только в Канаде было пущено несколько установок ГК масел и они производят высококачественные базовые масла с хорошими вязкостными характеристиками.

В нашей стране процесс пока находится в стадии испытаний катализаторов (поскольку суть процесса – в катализаторе).

Различают получение масел гидрокрекингом высокой жесткости (ГВЖ) – при давлении 25 МПа, средней жесткости (ГСЖ) – при давлении около 10 МПа и мягкий гидрокрекинг или, гидрооблагораживание, – при давлении 4–5 МПа.

Таблица 4.26. Сравнительные характеристики процессов СлО, ГВЖ и ГСЖ

Показатели	Индекс вязкости получаемого масла					
	90		105		120	
	СлО	ГСЖ	СлО	ГВЖ	СлО	ГСЖ
Выход сырья, % на нефть	50,6	50,6	50,6	50,6	–	47,0
Выход масла, % на нефть	18,5	22,2	10,4	18,4	–	13,4
Вязкость масла при 99 °С, мм^2/с	9,8	9,4	6,2	7,1	–	5,8

Данные по первым двум режимам гидрокрекинга в сравнении с селективной очисткой (СлО) приведены в табл. 4.26.

Реакции гидрокрекинга с получением масел идут в направлении возрастания в исходном сырье углеводородов с высоким индексом вязкости, с низкой температурой застывания и высокой термоокислительной стабильностью. Можно выделить следующие три группы подобных реакций:

- гидрирование полициклических ароматических углеводородов до полициклических нафтеновых;
- дегидроциклизация полициклических нафтеновых, нафтено-ароматических и ароматических углеводородов до моноциклических;
- гидроизомеризация парафиновых углеводородов.

На получение масел гидрокрекингом направляют фильтраты обезмасливания и прямогонные фракции высокопарафиновых нефтей с малым содержанием серы. Целевой продукт – гидрогенизат (концентрат изопарафиновых углеводородов) – направляют на вакуумную разгонку и депарафинизацию и получают гидравлические, трансмиссионные и специальные масла.

Отечественных процессов гидрокрекинга масел в промышленности пока нет, но проводимые в Новокуйбышевске (в АО ВНИИОС НК) работы по созданию

Таблица 4.27. Результаты процесса гидроизомеризации (ГИз) *н*-парафиновых углеводородов

Показатели	Сырье	После ГИз
На тяжелом нафтеновом рафинате		
Плотность ρ_4^{20}, кг/м^3	895	890
Содержание серы, %	0,12	0,01
Температура застывания, °С	–17	–35
Индекс вязкости	68	85
Выход, %	–	95
На остаточном рафинате		
Плотность ρ_4^{20}, кг/м^3	903	902
Содержание серы, %	0,29	0,06
Температура застывания, °С	–8	–25
Индекс вязкости	80	94
Выход, %	–	95

катализаторов для этого процесса позволяют надеяться на создание такого процесса. Так, в этом институте был создан катализатор КМ-1034К, позволяющий проводить гидроизомеризацию (ГИз) *н*-парафиновых углеводородов.

Процесс на этом катализаторе проводили при температуре 290–325 °С (для тяжелого дистиллятного рафината) или 330–345 °С (для остаточного рафината).

Давление в процессе было равно 4,5 МПа, скорость подачи сырья – 0,8–1,0 $ч^{-1}$ и кратность ВСГ – 500 $нм^3/м^3$. Полученные результаты отражены в табл. 4.27.

Данные, приведенные в табл. 4.27, свидетельствуют о возможности получения низкозастывающих масел с высоким индексом вязкости, большим выходом и очень низким содержанием серы. Катализатор КМ-1034К позволяет достичь таких результатов при низком давлении и при таких же, как и при обычном ГК, значениях остальных параметров.

Повышение индекса вязкости более чем на 10 пунктов позволяет снизить расход фурфурола, исключить ввод загущающих присадок и повысить экономичность производства масел.

Технологический режим процессов гидрокрекинга и гидроизомеризации масел:

	Гидрокрекинг	Гидроизомеризация
Температура, °С	350–425	360–440
Давление, МПа	10–25	4–7
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	0,4–1,5	0,5–1,5
Кратность циркуляции ВСГ, $м^3/м^3$ сырья	800–2000	1500–2000
Расход 100-го водорода, %	0,2–2,0	0,5–1,0

4.5.3. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ГИДРОКРЕКИНГА

Главная причина сдерживания внедрения гидрокрекинга – дефицит водорода. В настоящее время на установка ГК используется водородсодержащий газ (ВСГ) процесса каталитического риформинга, содержащий примерно 80 % (об.) водорода, или ВСГ процесса паровой конверсии метана. Но это не отвечает потребности в водороде, что сдерживает наращивание мощностей ГК в тех объемах, которые требуются.

Основные тенденции развития и внедрения ГК следующие.

1. Комбинирование ГК с другими процессами, например:
   - гидрокрекинг на бензин с последующей вторичной перегонкой бензина и каталитическим риформингом фракции 85–180 °С;
   - отечественная комбинированная установка КТ, включающая блоки ВТ–лГК–КК–ГФУ и пока существующая только в проекте;
   - комбинированный процесс "Юнибон", включающий ГК гудрона и последующий термокрекинг остатка ГК выше 400 °С; процесс "Эйч Ойл", имеющий в голове блок вакуумной перегонки (ВТ), после которого вакуумный газойль (ВГ) идет на ГК газойля, а гудрон поступает на ГК гудрона; получаемая здесь фракция 350–500 °С смешивается с ВГ первичной гонки и идет в смеси с ВГ на гидрокрекинг.

2. Совершенствование катализаторов для ГК остатков для решения проблемы десульфаризации и деметаллизации.

3. Быстрое развитие масляного варианта ГК для производства высокоиндексных масел.

4. Существенное изменение роли и значения ГК с развитием технологий переработки нефтебитуминозных пород, а также ожижения углей, которые еще более водородоемки и более сложны.

4.6. ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ТОПЛИВ

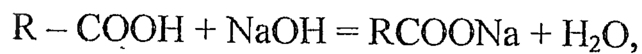
Задача любой очистки топлив – это удаление из них (или превращение) вредных примесей, к числу которых относятся:

- органические кислоты;
- серо- и азоторганические соединения;
- металлоорганические соединения;
- ароматические углеводороды и смолы;
- *н*-парафиновые углеводороды.

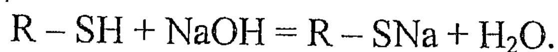
Соответственно, существующие процессы очистки от этих примесей – защелачивание, демеркаптанизация, гидроочистка, гидродеметаллизация и гидродеароматизация, а также депарафинизация.

4.6.1. ЗАЩЕЛАЧИВАНИЕ

Защелачивание – это очень простой процесс обработки нефтепродукта раствором щелочи. В результате интенсивного контакта щелочи с нефтепродуктом органические кислоты превращаются в натровые мыла, вымываемые затем водой из нефтепродукта. Частично удаляются также легкие меркаптаны, превращаясь в меркаптиды. При этом протекают следующие реакции:



$$R - COOH + NaOH = RCOONa + H_2O,$$



$$R - SH + NaOH = R - SNa + H_2O.$$

Мыла и меркаптиды переходят в водный раствор щелочи и выводятся из нефтепродукта.

На рис. 4.39 показана схема щелочной очистки. Интенсивный контакт продукта и щелочи достигается смешением в насосе, а затем завершается в отстойнике *1* (щелочь циркулирует). В контакторе *2* свежей водой отмываются остатки мыл и меркаптидов, и затем продукт проходит через электроразделитель *3*, где осушается до содержания влаги 0,1 %.

Для защелачивания используется свежий 10 %-й раствор NaOH. По мере его срабатывания (загрязнение мылами, попадание реакционной воды и снижение концентрации) он заменяется новым или подпитывается свежим с соответствующим выводом отработанного.

Температура процесса очистки зависит от того, какой нефтепродукт очищают: сжиженный газ (20–30 °С), бензин (40–50 °С), керосин (60–70 °С) или ди-

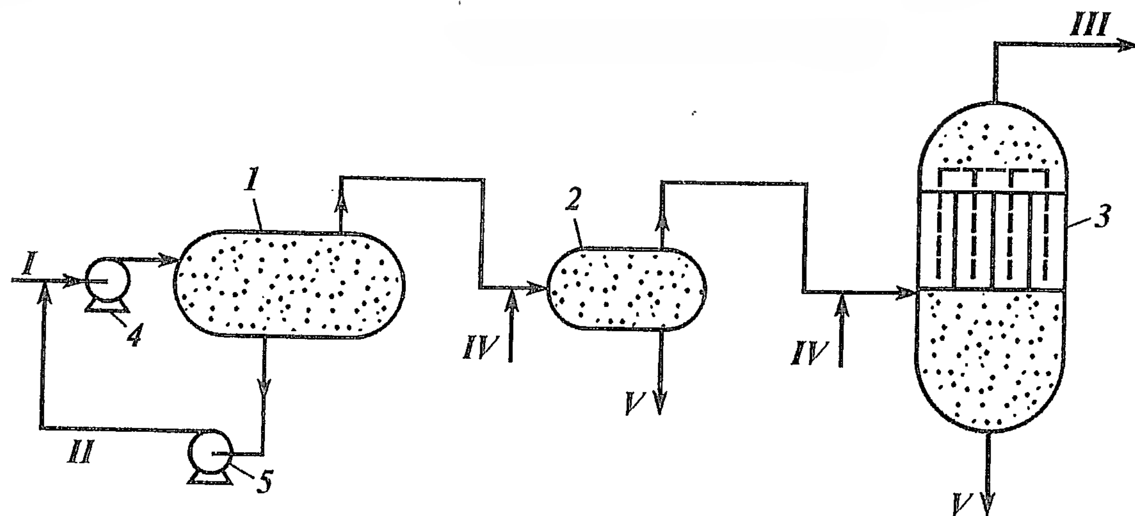


Рис. 4.39. Схема щелочной очистки и обезвоживания дистиллятов:
1 – щелочной реактор-отстойник; *2* – водно-промывной контактор; *3* – электроразделитель; *4*, *5* – сырьевой и щелочной насосы;
п о т о к и: *I* – очищаемый дистиллят; *II* – раствор щелочи; *III* – очищенный и обезвоженный дистиллят; *IV*, *V* – свежая и отработанная вода

зельное топливо (80–90 °С). При более низких температурах затруднен отстой щелочи и повышается опасность образования эмульсии.

Расход щелочи зависит от начального содержания примесей и степени ее срабатывания (по конечной концентрации щелочи) и составляет:

- для сжиженного газа – 0,5–1,0 кг/т;
- для бензина – 0,3–0,5 кг/т;
- для дизельного топлива – 0,1–0,4 кг/т.

Степень очистки определяют пробой на медную пластину; по этой пробе определяют также срабатывание щелочи и необходимость ее замены.

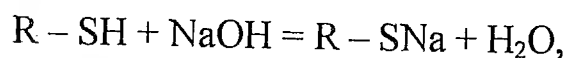
Крупный недостаток щелочной очистки – безвозвратный расход щелочи (на современной крупной АВТ – до 1500 кг/сут) и большое количество щелочного стока в виде отработанной щелочи и отработанной промывной воды. Очистка же их на современном НПЗ представляет большие трудности. Тем не менее защелачивание светлых нефтепродуктов широко используется на современных заводах, так как является наиболее простым способом предварительной очистки топлив.

4.6.2. ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ

Специальный каталитический процесс окисления меркаптанов (процесс "Мерокс") был разработан для легких нефтепродуктов.

Катализатором является раствор органических солей кобальта в щелочи (он называется также раствором "Мерокс").

Процесс основан на том, что меркаптаны, соединяясь со щелочью, переходят в меркаптиды, а последние под воздействие кислорода воздуха и в присутствии воды переходят в дисульфиды по следующей схеме:



$R - SH + NaOH = R - SNa + H_2O$,

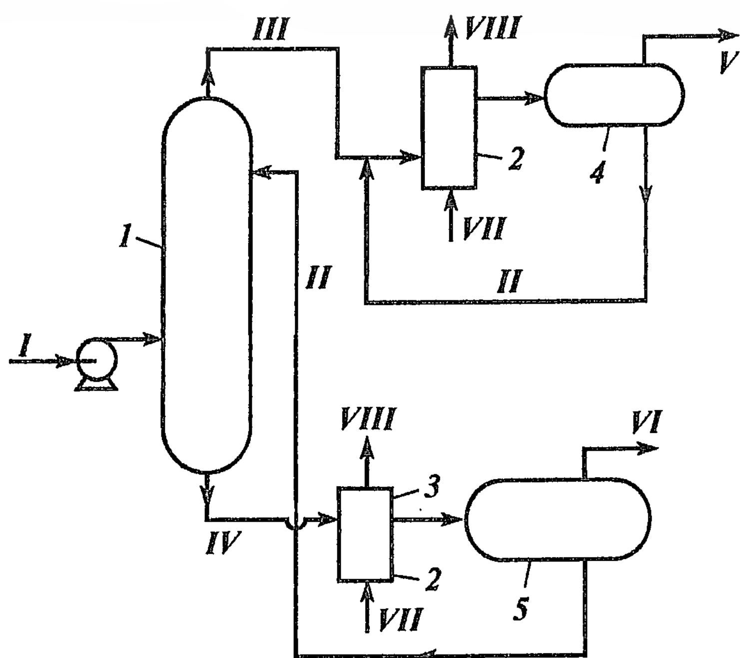
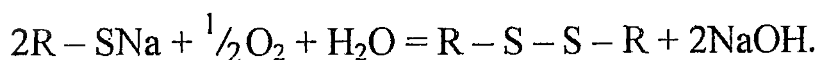


Рис. 4.40. Принципиальная схема процесса демеркаптанизации "Мерокс"
1 – экстрактор для извлечения меркаптанов; *2* – реактор окисления тяжелых меркаптанов; *3* – реактор окисления раствора "Мерокс"; *4*, *5* – емкости-отстойники;
потоки: *I* – очищаемый дистиллят; *II* – раствор "Мерокс"; *III* – бензин со следами меркаптанов; *IV* – концентрат меркаптанов; *V* – очищенный бензин; *VI* – дисульфиды; *VII* – свежий воздух; *VIII* – отработанный воздух



$$2R - SNa + {}^{1}\!/_{2}O_2 + H_2O = R - S - S - R + 2NaOH.$$

Схематически процесс показан на рис. 4.40. В экстракторе *1* раствор "Мерокс" поглощает меркаптаны, которые затем воздухом окисляют до дисульфидов и удаляют.

Тяжелые меркаптаны в бензине также окисляют и раствор возвращают в процесс.

Процесс предназначен для очистки сжиженного газа, бензина и керосина до остаточного содержания меркаптанов 5 мг/кг при начальном их содержании:

- в сжиженном газе – 1500 мг/кг;
- в бензине – 200 мг/кг;
- в керосине – 100 мг/кг.

Расход катализатора составляет 0,5–1,0 г/т. Мощность установок "Мерокс" – от 2 до 6 млн т/год.

4.6.3. ГИДРООЧИСТКА

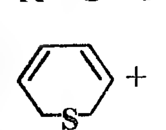
Гидроочистка (ГО) – один из массовых вторичных процессов очистки бензина, керосина, дизельного топлива, вакуумного газойля, масел и парафинов, а также остатков (мазутов), позволяющий:

- повысить эффективность технологии каталитических процессов;
- существенно сократить загрязнение атмосферы оксидами серы;
- утилизировать ценные компоненты нефти (серу, металлы).

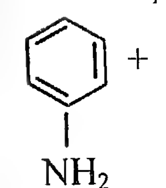
Например, гидроочистка сырья КК дает:

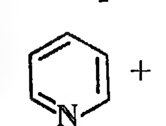
- увеличение выхода бензина на 10 % (с 46 до 51 %);
- сокращение выбросов SO_2 и SO_3 в атмосферу примерно в 10 раз (от 1,3 до 0,15 кг/т сырья);
- уменьшение примерно в 2 раза расхода катализатора (от 1 до 0,51 кг/т);

• ул
Хотя
держание
Если
жания се
В осн
нений, за
связей г
кДж/мол
Основ
ся следу
• гидр
R – SH +
R – S – R

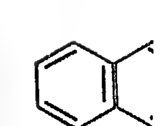


• гид





• уда
R – СО
• гид
C_nH_{2n} +
• гид



• гид
$C_{10}H_{22}$
Все
В пр
зультат
полиме

• уменьшение на 50–70 % содержания ванадия и никеля в сырье КК.

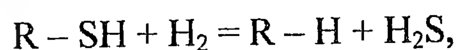
Хотя сырьем процесса может быть любой продукт, фракции с большим содержанием ОлУ нежелательны, так как растет расход водорода.

Если для прямогонного сырья расход водорода составляет 0,2–0,25 от содержания серы в сырье, то для вторичного сырья он почти вдвое выше (0,3–0,5).

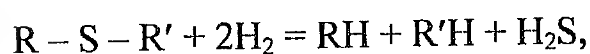
В основе гидроочистки лежат реакции гидрогенолиза гетероатомных соединений, заключающиеся в замещении гетероатомов атомами водорода. Энергия связей гетероатомов с углеродом (C–S, C–N и др.) значительно ниже (227 кДж/моль), чем энергия связи C–H (332 кДж/моль).

Основными реакциями, которые протекают в процессе гидроочистки являются следующие:

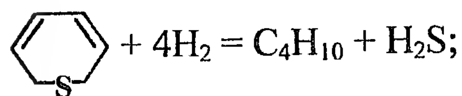
• гидрогенолиз сернистых соединений (меркаптанов, сульфидов, тиофенов)



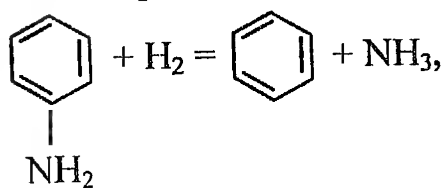
$R-SH + H_2 = R-H + H_2S,$

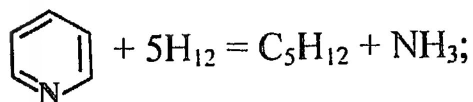


$R-S-R' + 2H_2 = RH + R'H + H_2S,$

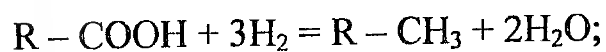


• гидрогенолиз азотистых соединений (анилина, пиридина)



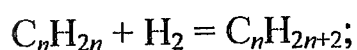


• удаление кислородсодержащих соединений



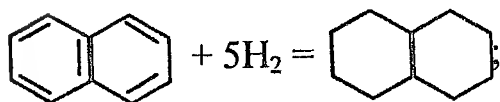
$R-COOH + 3H_2 = R-CH_3 + 2H_2O;$

• гидрирование ОлУ

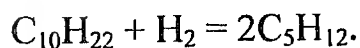


$C_nH_{2n} + H_2 = C_nH_{2n+2};$

• гидрирование ароматических соединений



• гидрокрекинг



$C_{10}H_{22} + H_2 = 2C_5H_{12}.$

Все основные реакции идут с выделением тепла.

В процессе гидроочистки на катализаторе происходит отложение кокса в результате уплотнения ароматических углеводородов, конденсации ОлУ с АрУ и полимеризации непредельных соединений.

Образующиеся в процессе гидроочистки газовые продукты выводятся из процесса и утилизируются. Так, сероводород отделяется от углеводородного газа и используется для производства серы. Аммиак вместе с водой также выводится из системы.

Реакции активно идут в присутствии катализаторов при относительно высокой температуре (320–400 °C). Катализаторами процесса являются оксиды кобальта и молибдена (или никеля и вольфрама), введенные в активный оксид алюминия.

Наиболее известные и распространенные катализаторы алюмокобальтмолибденовый (АКМ) и алюмоникельмолибденовый (АНМ), причем АКМ активен и селективен в гидрировании серы и ОлУ, а АНМ более активен в гидрировании азота и способен насыщать АрУ. Разработаны и более новые модификации катализаторов, о которых будет сказано ниже.

Срок работы катализаторов до регистрации составляет 1–2 года (съем очищенного продукта до 100 т/кг катализатора).

Перед работой катализатор сульфицируют для перевода оксидов металлов в сульфиды (MeO_2 в MeS_2, NiO в Ni_2S_2 и т.д.), которые более селективны в основных реакциях.

Регенерация катализаторов от углеродистых отложений ведется при 400 °C паровоздушной смесью, содержащей 0,5–1,0 % (об.) кислорода.

Наиболее употребляемыми в промышленности катализаторами являются приведенные в табл. 4.28.

Технологические схемы установок гидроочистки включают в себя обычно четыре блока: нагревательно-реакторный, сепарационный, стабилизационно-фракционирующий и блок очистки газов.

Наибольшее распространение получили установки для очистки керосина (получение реактивного топлива марки РТ), дизельного топлива и вакуумного газойля. Принципиальные схемы этих установок идентичны; отличия связаны с

Таблица 4.28. Характеристики катализаторов процесса гидроочистки

Показатели	Марки катализаторов					
	АНМС	АКМ	ГО-117	ГС-168	ГКД-202	ГК-35
Очищаемое сырье*	Б, К, Д	Б, К, Д	ВД	Д, ВД	Д	Д
Насыпная плотность, кг/л	0,6–0,7	0,6–0,7	0,75	0,72	0,80	0,8–0,9
Содержание, %:						
оксида кобальта (II)	–	4,0	–	–	0,4	–
оксида никеля (II)	4,0	–	7,0	3,5	5,0	7–8,5
триоксида молибдена	12	12	21	14,5	13	18–19,5
диоксида кремния	5–7	5–7	–	–	–	–
оксида натрия, не более	0,08	0,08	0,08	–	0,4	0,4
оксида железа, не более	0,16	0,16	0,16	–	–	–
Относительная активность по обссериванию, %, не менее	95	95	–	–	92	85

* Б – бензин, К – керосин, Д – топливо, ВД – вакуумный дистиллят.

качеством очищаемого сырья и, соответственно, технологическим режимом работы.

Принципиальная схема этих установок приведена на рис. 4.41. Сырье в смеси с ВСГ, предварительно нагретое в теплообменниках Т-1 и Т-2, а затем в трубчатой печи, поступает в реакторы Р-1 и Р-2 и затем в сепаратор высокого давления С-1. Выходящая из него паровая фаза доохлаждается в холодильнике Х-1 и входит в сепаратор высокого давления С-2, где отделяется ВСГ, а образовавшаяся жидкая фаза после подогрева в теплообменниках направляется в колонну РК. Жидкая фаза из С-1 дросселируется в сепаратор низкого давления С-3, откуда пары идут также в РК, а жидкая фаза выводится как компонент готового гидроочищенного продукта. В РК получаются продукты: углеводородный газ, бензин, дизельное топливо (только при гидроочистке вакуумного газойля) и остаток, который смешивается с жидкой фазой С-3, и эта смесь выводится как готовый гидроочищенный продукт.

На установке имеется узел очистки газов от сероводорода в составе абсорберов А-1 и А-2 (в них очищается ВСГ и углеводородный газ) и десорбера Д, в котором десорбируется сероводород и регенерируется раствор амина (МЭА или ДЭА).

Рассмотрим далее режимы работы установок, перерабатывающих различное сырье, так как от качества сырья зависят характеристики конечных продуктов.

ГО бензина. Ведется с целью глубокого удаления серы для предотвращения отравления катализатора риформинга (конечное содержание серы – 1,0, азота – 0,5 мг/кг).

Режим очистки бензинов:

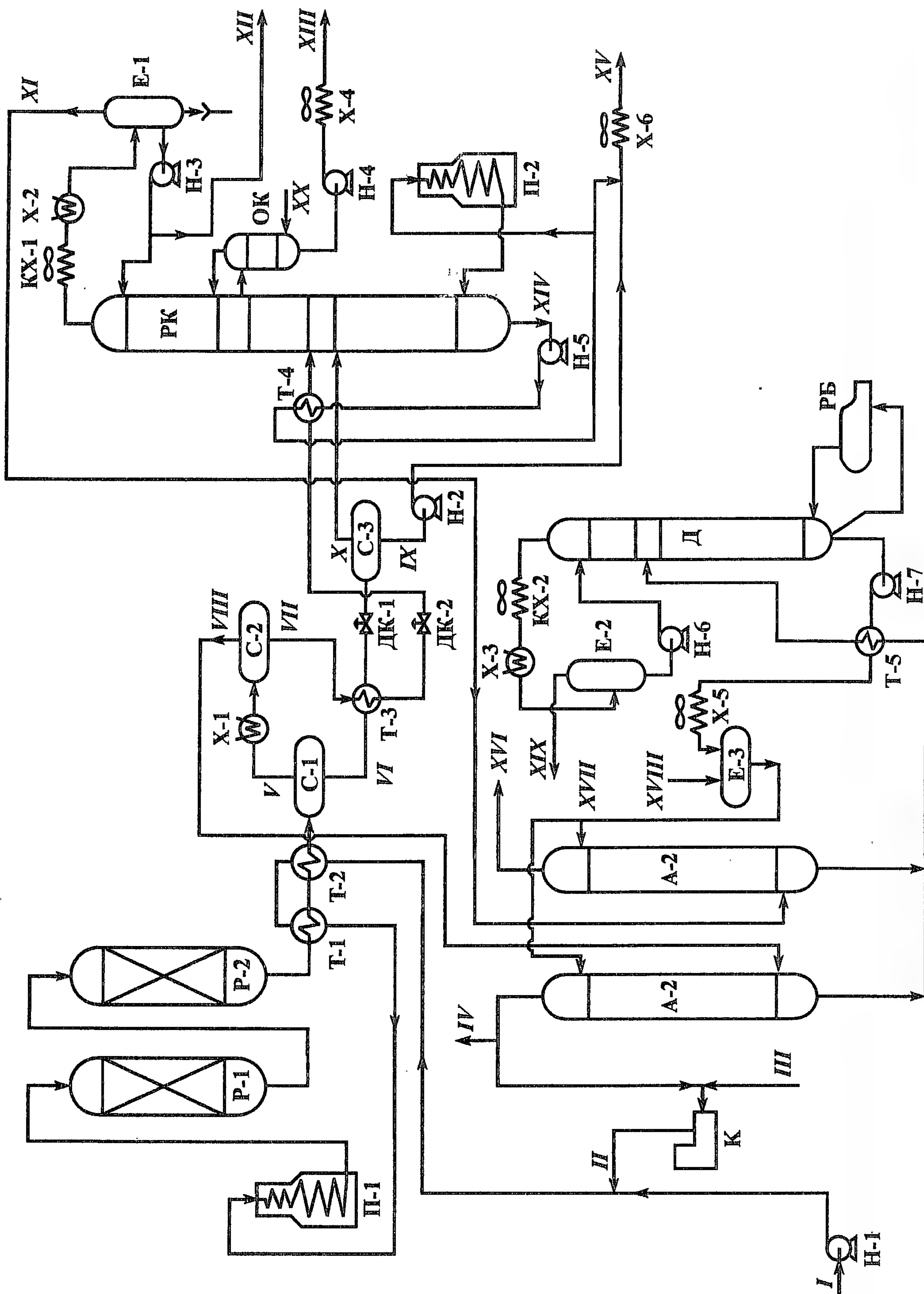
Температура, °С 320–360
Давление, МПа 3–5
Скорость подачи сырья, $ч^{-1}$ 5–10
Циркуляция ВСГ, $нм^3/м^3$ 200–500

Применяемый катализатор – АКМ или АНМ, но разработаны катализаторы нового поколения ГО-30-7 и ГО-70, отличающиеся более высокой активностью и продолжительностью работы. Сравнительные характеристики отечественных катализаторов и зарубежного аналога приведены в табл. 4.29.

Особая проблема – ГО бензина вторичного происхождения (от процессов КК, ТК, УЗК). В них содержится 30–45 % АрУ, до 15–40 % ОлУ и много серы – 0,15–0,6 %. При их ГО надо селективно гидрировать ОлУ и серу, не гидрируя АрУ. Это очень сложная задача, пока не решенная. Поэтому пока экономически целесообразно ГО вторичных бензинов осуществлять в смеси с прямогонными.

Таблица 4.29. Сравнительные характеристики катализаторов ГО бензина

Показатели	Зарубежный аналог	АКМ	ГО-70
Плотность, $кг/м^3$	670–850	700	710
Размер гранул, мм	1,5	4	2,6
Относительная активность, %	100	92	110
Срок службы, годы	5	4	6



ГО
тителы
В ке
и 0,1–(
0,1 % (
Про
став ко
Кат
Реж

Глу
тизаци
ных сл
В к
стки к

Таблиц

Взято:
керо
ВСГ
Итого
Получ
угле
бенз
гидр
отду
серо
пот
Итог

Рис. 4
П-1, -2
и С-3)
ОК – р
кости
холоді
п о т о
парова
жидка
СНД
топли
фракц
циркул
водян

ГО керосина. Цель – получение топлива марки РТ или качественного осветительного керосина.

В керосинах первичной гонки содержится 0,03–1,5 % серы, 0,04–0,1 % азота и 0,1–0,25 % кислорода. Допускается же в реактивных топливах серы не более 0,1 % (РТ) и 0,05 % (Т-6).

Промышленные установки имеют шифр Л-24-9-РТ или входят блоками в состав комбинированной установки ЛК-6У.

Катализаторы те же – АКМ и АНМ.

Режим гидроочистки керосина:

Температура, °С	380
Давление, МПа	2–4
Скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	8–10

Глубина удаления серы зависит от последующей технологии гидродеароматизации, где используются нестойкие к сере катализаторы, и поэтому в отдельных случаях ГО ведут до содержания серы 100 мг/кг (0,01 %).

В качестве примера в табл. 4.30 приводится материальный баланс гидроочистки керосина при получении топлива РТ.

Таблица 4.30. Материальный баланс гидроочистки керосина при получении топлива марки РТ

Показатели	%	Тыс. т/год
Взято:		
керосин 130–240 °С	99,3	580
ВСГ	0,7	4,0
Итого	100,0	584,0
Получено:		
углеводородный газ	1,71	10,0
бензин, НК – 150 °С	4,28	25,0
гидроочищенный керосин	93,54	546,0
отдув ВСГ	0,17	1,0
сероводород	0,1	0,5
потери	0,2	1,5
Итого	100,0	584,0

Рис. 4.41. Принципиальная схема установки гидроочистки:
П-1, -2 – трубчатые печи; Р-1, -2 – реакторы гидроочистки; С-1, -2, -3 – сепараторы высокого (С-1 и С-3) и низкого (С-3) давления (горячий и холодные); А-1, -2 – адсорберы; Д – десорбер; РК и ОК – ректификационная и отпарная колонны; К – компрессор ВСГ; РБ – ребойлер; Е-1, -2, -3 – емкости разделительные; Т-1 – Т-5 – теплообменники; КХ-1, -2 – конденсаторы-холодильники; Х-1–Х-6 – холодильники; Н-1–Н-7 – насосы; ДК-1, -2 – дроссельные клапаны;
потоки: *I* – очищаемый дистиллят; *II*, *III* – циркулирующий и свежий ВСГ; *IV* – отдув ВСГ; *V* – паровая фаза горячего СВД; *VI* – жидкая фаза горячего СВД (сепаратора высокого давления); *VII* – жидкая фаза холодного СВД; *VIII* – ВСГ на очистку; *IX*, *X* – жидкая и паровая фазы холодного СНД (сепаратора низкого давления); *XI* – газ C_1–C_4; *XII* – бензин C_5 (180 °С); *XIII* – дизельное топливо 180–350 °С (выводится только при гидроочистке вакуумного газойля); *XIV* – остаточная фракция колонны; *XV* – гидроочищенный продукт; *XVI* – очищенный углеводородный газ; *XVII* – циркулирующий раствор амина; *XVIII* – подпитка свежим амином; *XIX* – сероводород; *XX* – водяной пар

ГО дизельных топлив. В настоящее время это является одной из острых проблем, поскольку:

- растет доля высокосернистых нефтей;
- идет интенсивная дизелизация транспорта;
- взят курс на увеличение ресурсов дизельных топлив за счет расширения их фракционного состава;
- ужесточаются экологические нормы выбросов оксидов серы и, соответственно, содержание серы в очищенном дизельном топливе должно быть не более 0,05 %.

Около 80 % всех прямогонных дизельных топлив подвергают ГО, но получают топлива пока с содержанием серы 0,2–0,5 %.

Режим гидроочистки дизельных топлив:

Температура, °С 350–400
Давление, МПа 3–4
Скорость подачи сырья, $ч^{-1}$ 1–3
Кратность ВСГ, $нм^3/м^3$ 300–600

Расход чистого водорода составляет 0,16–0,45 % на сырье; половина этого количества идет на гидрирование сероорганики.

Катализаторы используют трех поколений:

- АКМ, АНМ, АНМС – получают соэкструзией;
- ГО-116, ГО-117, ГО-168Ш, ГКД-202, ГКД-205 и ГК-35;
- А, Б, В и Г – получают пропиткой оксида алюминия солями активных металлов; они способны работать при низких температурах и высоких объемных скоростях.

Сравнительные данные по этим катализаторам приводятся в табл. 4.31.

Таблица 4.31. Сравнительные характеристики катализаторов ГО дизельных топлив

Показатели	Зарубежный аналог	ГО-168Ш	ГКД-202	А	Б	В	Г
Плотность, $кг/м^3$	630–910	800	700	650	590	600	720
Размер гранул, мм	1,0–1,5	1,5–3	1,5–2	1,5–2	1,7	1,7	1,80
Степень ГО (380 °С, 6 $ч^{-1}$, 4 МПа)	92	91	90	92	94	73	93
Срок службы, годы	4–6	4–5	5–7	–	–	–	–

Гидроочистка дизельных фракций КК, ТК и УЗК проводится при таком же режиме, но при меньшей скорости подачи сырья (1–2 $ч^{-1}$). Степень очистки – такая же (90 %), но ЦЧ при этом не возрастает. Эффективность ГО вторичного сырья выше при вовлечении его в смесь с прямогонным в количестве примерно 20–30 %. Расход водорода при этом возрастает за счет гидрирования ОлУ и частичного насыщения ароматики.

В табл. 4.32 для одной из установок приведен материальный баланс очистки дизельного топлива.

Таблица 4.32. Материальный баланс гидроочистки дизельного топлива

Показатели	%	Тыс. т/год
Взято:		
дизельное топливо	98,94	750*
ВСГ	1,06	8,0
Итого	100,0	758
Получено:		
углеводородный газ	1,32	10,0
бензин, НК – 180 °С	5,94	45,0
гидроочищенное дизельное топливо	91,15	690,9
отдув ВСГ	0,40	3,0
сероводород	0,1	7,58
потери	0,2	1,52
Итого	100,0	758,0

* В том числе легкий вакуумный газойль АВТ-70.

ГО вакуумных дистиллятов. Режим ГО вакуумных дистиллятов зависит от фракционного состава и химического состава сырья, особенно химического состава сернистых соединений.

По ВГ 350–500 °С гидроочистка не представляет особых сложностей и ведется в следующем режиме:

Температура, °С	360–410
Давление, МПа	4–5
Скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1,0–1,5
Степень гидрообессеривания, %	89–94

Содержание азота при этом снижается на 20–35 %, металлов – на 75–85 %, АрУ – на 10–12 %; коксуемость снижается на 65–70 %.

ГО утяжеленного вакуумного газойля 350–540 °С уже сложнее: степень обессеривания раза в 1,5 ниже, меньше скорость подачи сырья и нет высокоэффективных катализаторов. Пока используются уже известные катализаторы ГС-168Ш, ГКД-202 и ГКД-205.

Используется также опытный катализатор "Б", который для вакуумных газойлей (ВГ) при скорости 1 $ч^{-1}$ дает степень гидрообессеривания 96 % и снижает коксуемость на 81 %, что не уступает зарубежным катализаторам.

Вторичные ВГ очищают в смеси с первичными (до 30 %) и при тех же режимах до содержания серы 0,1–0,25 % и коксуемости 1–0,15 %.

Вакуумные газойли очищают применительно к сырью каталитического крекинга, и процесс достаточно надежно освоен в промышленном масштабе. На очистку расходуется 0,6–0,8 % 100 %-го водорода.

Примерный баланс очистки следующий:

Взято, %:	
вакуумный газойль	100
водород (чистый)	0,65
Получено, %:	
гидроочищенный продукт	86,75
дизельное топливо	9,2

бензиновый отгон 1,3
углеводородный газ 1,5
сероводород 1,5
потери 0,4

ГО масел и парафинов. Гидроочистка масел дает улучшение их стабильности, цвета, коксуемости и стойкости к эмульгированию.

Процесс ведут при 300–325 °С на катализаторах АКМ или АНМ. Но лучшие результаты очистки достигаются на железомолибденовом катализаторе Д-60, содержащем 20,5 % оксида железа, 19,5 % оксида молибдена, 0,9–1 % промотора, 4,7–5,1 % оксида бора и 54 % носителя – оксида алюминия.

Хорошие индустриальные масла получают в результате очистки при температуре 225–250 °С, давлении 3 МПа и скорости подачи сырья 1–2 $ч^{-1}$.

Парафины подвергают ГО с целью снижения в них содержания смол, сероорганики, улучшения цвета и светостойкости.

Режимы очистки примерно те же, что и для масел.

ГО остатков нефти. Задача такой очистки – получение малосернистых котельных топлив и компонентов сырья КК.

Особенность непосредственной ГО мазута в том, что это жидкофазный процесс с повышенным содержанием гетероатомных соединений, асфальтенов и смол.

Прямая гидроочистка существует в двух вариантах:

- в стационарном слое неподвижного катализатора;
- в кипящем слое суспендированного катализаторе (трехфазный слой, см. раздел "Гидрокрекинг").

Процесс в стационарном слое ведут обычно при температуре 370–425 °С, давлении 10–15 МПа и скорости подачи сырья 0,5 $ч^{-1}$. Этот вариант широко внедрен за рубежом для получения котельных топлив с выходом его порядка 97 %. Расход водорода при этом составляет 100–150 $нм^3/м^3$ сырья, а расход катализатора – около 1,5 $кг/м^3$ сырья.

Обычно ГО мазута ведут в две ступени: на первой гидродеметаллизация, а на второй – гидродесульфаризация, с тем чтобы чаще менять катализатор 1-й ступени (быстрее дезактивируется металлами), а основной катализатор 2-й ступени сохранять дольше.

Отечественных катализаторов ГО мазута, кроме АКМ, нет. Во ВНИИ НП созданы опытные образцы катализаторов "К" и "Л", не уступающие зарубежным, но пока не вышедшие из стадии испытаний.

Особая проблема – ГО смеси ВГ с мазутом, приобретающая актуальность в связи с дефицитом сырья КК. Здесь возможны три схемы:

- ГО смеси ВГ и малосернистого мазута;
- ГО отдельно ВГ и отдельно мазута и смешение их после очистки;
- добавление к гидроочищенному ВГ неочищенного малосернистого мазута.

Это очень сложная задача, так как примесей в мазутах значительно больше. Зарубежный опыт свидетельствует о том, что снижение давления ГО с 12 до 5 МПа уменьшает срок службы катализатора в 3–4 раза (и даже с 1 года до 300–500 ч).

Для осветительного керосина режим ГДА мягкий:

Температура, °С	250–300
Давление, МПа	4–5
Скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	2–3
Кратность ВСГ, $нм^3/м^3$	500–600

Появление высокоэнергетических реактивных топлив для высокоскоростной (и даже сверхзвуковой) авиации потребовало их гидродеароматизации, так как превращение АрУ в нафтеновые позволяет увеличить их теплоту сгорания и ослабить нагарообразующие свойства.

Для получения топлива РТ используются установки Л-24-9РТ мощностью 600 тыс. т/год, работающие на катализаторе АНМ.

Выход ГДА керосина составляет примерно 96–97 % (остальное – газ + бензин). Качество продукта до и после очистки:

	До ГДА	После ГДА
Содержание:		
серы общей, %	0,2	<0,1
меркаптанов, %	0,004	<0,001
АрУ, %	18	16,5
смол, мг/100 мл	6	4
Термостабильность, мг/100 мл	8,1	3

Деароматизация фракции 195–315 °С осуществляется в жестких условиях, поскольку топливо Т-6 – сверхзвуковое и в нем строже ограничивается содержание АрУ и требуется максимально возможная теплота сгорания. Поэтому процесс ГДА ведется под давлением 15–20 МПа на сульфиде вольфрама или платиновом катализаторе ГР-3.

Получаемый после ГДА продукт содержит серы – не более 0,05 %, ароматики – не более 5 %; термостабильность его не более 4 мг/100 мл.

Особо трудной задачей является ГДА легкого газойля КК, так как он содержит очень много АрУ (70–75 %) и серы, ароматика же в процессе ГДА превращается в высокоэнергетические нафтены.

Это предопределяет выбор катализатора и ужесточение режима. До последнего времени использовались стойкие к сере катализаторы 3076 (никельсульфидный) и 8376 (вольфрамсульфидный). Однако для этих катализаторов характерны низкая гидрирующая активность, сложная технология получения и высокий расход активных металлов. Все это стимулировало разработку следующих новых, более активных катализаторов:

- ГТ-15 и ГТ-15м – для ГДА керосинов первичной переработки нефти (ППН) и с пониженным расходом гидрирующих металлов;
- 269 и 269м – для ГДА легкого газойля КК, на основе сульфидов вольфрама и молибдена (в оксидной форме);
- НВС-30 – то же, но в сульфидной форме; достоинство катализатора – в снижении давления с 15 до 5 МПа.

Эти катализаторы пригодны также для ГДА масел, содержащих АрУ в количестве 5–6 % (катализатор 269) или даже 0,2 % (НВС-30).

Сравнительные характеристики катализаторов ГДА приведены в табл. 4.33.

Таблица 4.33. Сравнительные характеристики катализаторов ГДА

Показатели	ГДА керосина ППН на катализаторах					ГДА газойля КК на катализаторах				
	зарубежные образцы		8376	3076	ГТ-15	8376	3076	269	269м	НВС-30
Давление, МПа	4–7	4–7	4–7	4–7	4–7	25	25	25	15	5
Температура, °С	200–320	340–360	360–400	360–400	260–300	360–380	360–380	340–360	340–360	300–330
Скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1
Степень ГДА, %	60–90	30–40	15–20	30–40	70–90	40–45	85–90	94–99	90–95	85–90

4.6.5. ГИДРОДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Используется для предварительного облагораживания остатков перед их гидроочисткой, а также перед КК и ГК.

На установках гидрообессеривания мазута (схема в принципе подобна ГО) гидродеметаллизация осуществляется в первых двух из четырех реакторов, заполненных специальным катализатором. На вход каждого из четырех реакторов подается свежий ВСГ. Катализатор – специальный широкопористый. Содержание ванадия и никеля снижается с 50 до 8 мг/кг.

На другой установке в результате сероочистки и деметаллизации содержание металлов снизилось в 6 с лишним раз (с 75 до 12 мг/кг), серы – в 10 раз (с 3,73 до 0,3 %).

Катализаторы гидродеметаллизации не регенерируются, а направляются на извлечение металлов.

Подбор наиболее эффективного катализатора индивидуален для каждого вида сырья с высоким содержанием металлов.

4.6.6. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Депарафинизация топлив – это процесс их очистки от высокозастывающих *н*-алканов с целью снижения температуры застывания топлива и одновременно с этим получения жидких парафинов.

Из установок по производству жидкого парафина (см. гл. 2) остановимся на двух – "Жекса – Эделеану" и "Парекс".

Установка карбамидной депарафинизации "Жекса – Эделеану" (рис. 4.44) работает на принципе образования твердого комплексного соединения (аддукта) при контакте водного раствора карбамида с дизельным топливом. Насыщенный раствор карбамида (температура насыщения 80 °С) интенсивно перемешивается с сырьем (дизельным топливом) при 20–25 °С в течение 30–40 мин в присутствии легкокипящего растворителя – дихлорметана в реакторе *1*. Затем смесь депарафинированного дизельного топлива с аддуктом поступает на фильтры *2*,

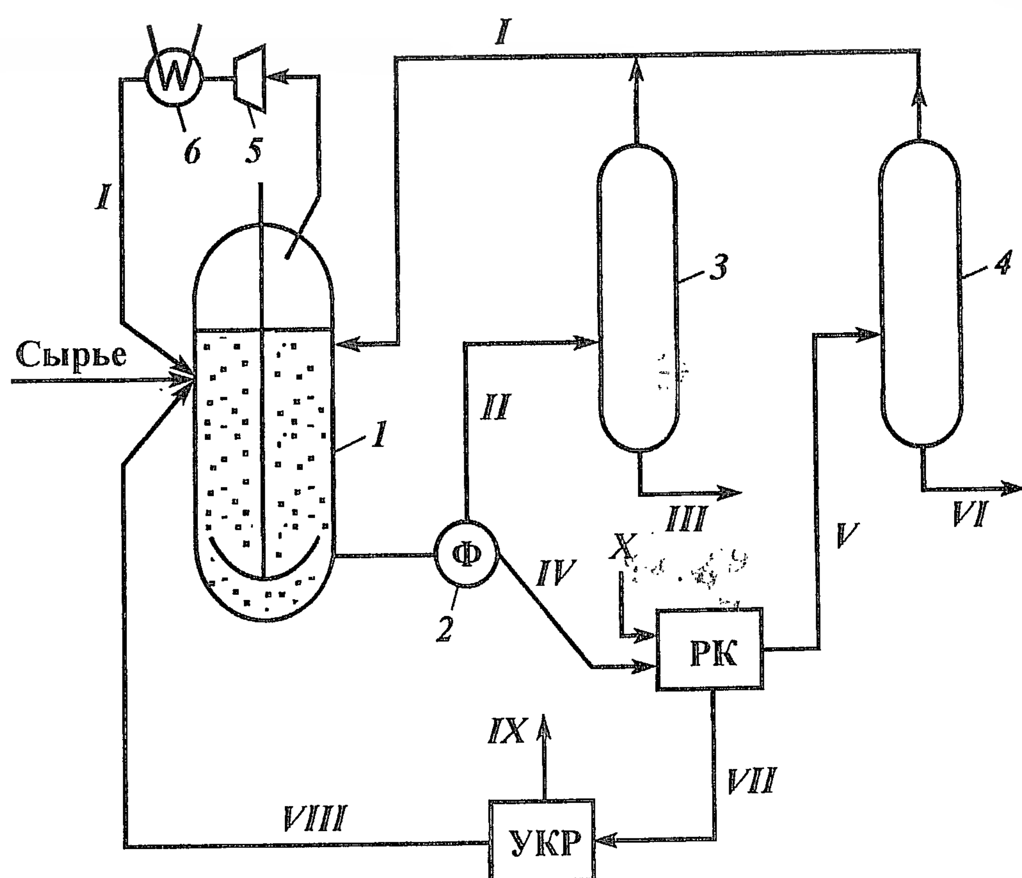


Рис. 4.44. Принципиальная схема установки карбамидной депарафинизации "Жекса – Эделеану"

1 – реактор; *2* – фильтр; *3*, *4* – ректификационные колонны; *5* – компрессор; *6* – холодильник; п о т о к и: *I* – дихлорметан; *II* – фильтрат; *III* – депарафинированное дизельное топливо; *IV* – карбамидный комплекс; *V* – раствор парафина; *VI* – жидкий парафин; *VII* – карбамидный раствор; *VIII* – концентрированный раствор карбамида; *IX* – вода; *X* – водяной пар; Ф – фильтрация; РК – разложение комплекса; УКР – упарка карбамидного раствора

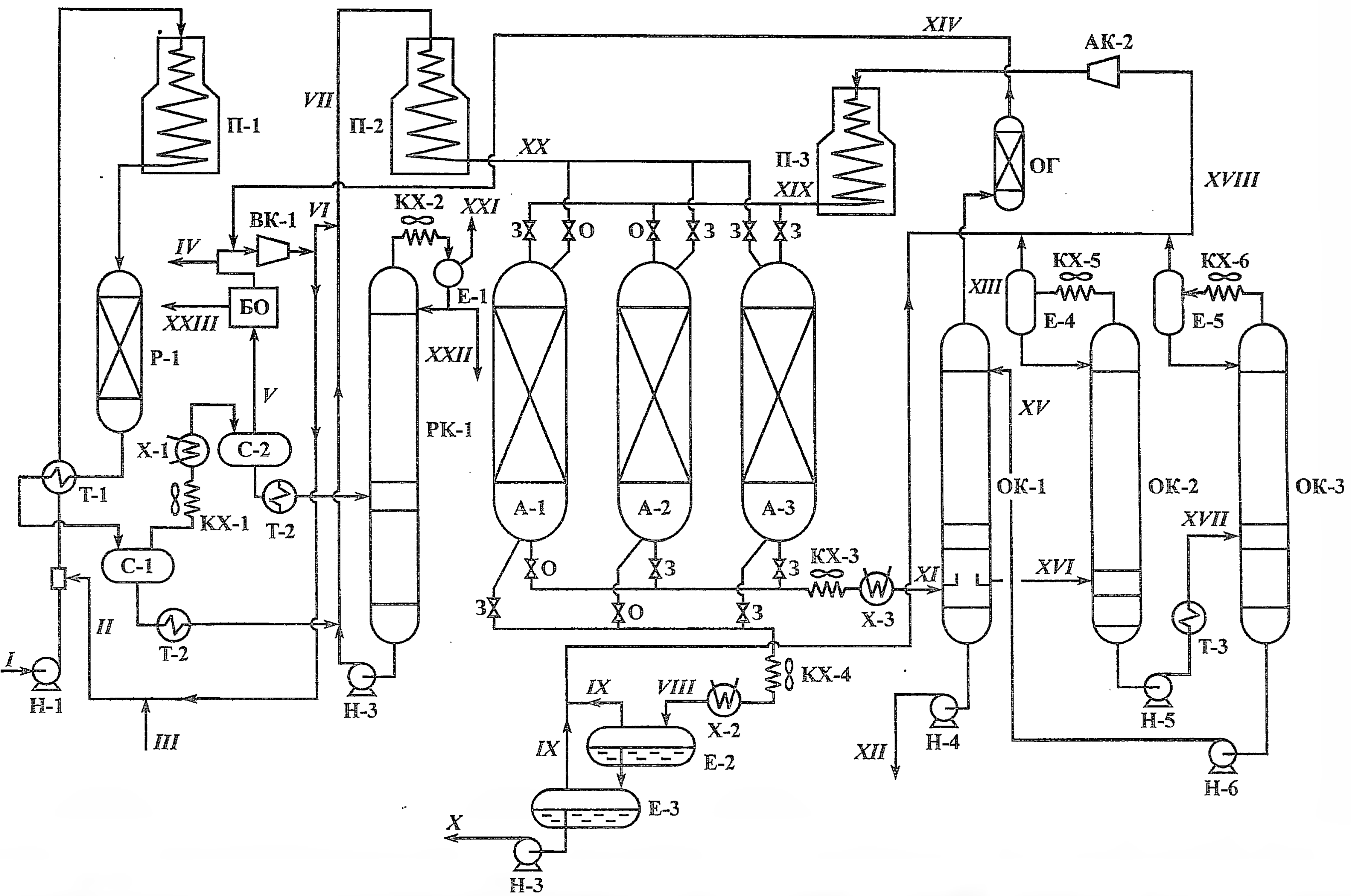
откуда фильтрат *II* идет в колонны регенерации для отделения дихлорметана *I* и получения низкозастывающего дизельного топлива *III*. Промытая дихлорметаном лепешка аддукта *IV* идет на разложение комплекса (РК) водяным паром *X*, после чего раствор жидкого парафина с дихлорметаном идет на регенерацию, в результате которой получают готовый жидкий парафин *VI*. Раствор карбамида *VII* поступает в секцию упарки карбамидного раствора (УКР) до требуемой температуры насыщения (80 °С) и возвращается в реактор.

Отбор парафина в этом процессе невелик – 50–60 % от потенциала, поэтому температура застывания дизельного топлива снижается всего на 20–25 °С, что, конечно, недостаточно для получения зимних сортов топлива.

Жидкий парафин также получается невысокого качества: чистота его по *н*-алканам не превышает 96 %; поэтому его потребительская ценность невелика.

Частично по этим причинам процесс карбамидной депарафинизации широкого применения в России, как и во всем мире, не получил. Единственная закупленная по импорту установка "Жекса – Эделеану", работавшая в г. Грозном в течение 8 лет, после 1992 г. прекратила свое существование.

Более массовым процессом депарафинизации дизельных топлив стал процесс адсорбционной депарафинизации цеолитами. В мире разработано много вариан-


П-1
П-2
П-3
VII
XX
XIX
XIV
АК-2
ОГ
XVIII
ВК-1
VI
IV
БО
XXIII
Р-1
V
Х-1
С-2
Т-1
Т-2
КХ-1
С-1
II
I
Н-1
III
КХ-2
XXI
Е-1
XXII
РК-1
Н-3
А-1
А-2
А-3
КХ-3
Х-3
XI
КХ-4
VIII
Х-2
IX
Е-2
Е-3
X
XIII
КХ-5
Е-4
КХ-6
Е-5
XV
ОК-1
ОК-2
ОК-3
XVII
XVI
Т-3
Н-4
Н-5
Н-6
XII

тов этого процесса; в нашей стране получил применение процесс "Парекс", разработанный в бывшей ГДР. Таких установок мощностью примерно 1 млн т/год по дизельному топливу каждая построено и действует 12.

В отличие от установок карбамидной депарафинизации, работающих на широкой фракции дизельного топлива 180–350 °С, установки "Парекс" могут перерабатывать только фракцию дизельного топлива 200–320 °С. Поэтому для получения такой фракции исходное дизельное топливо подвергают вторичной перегонке на три фракции: 180–200, 200–320 и 320–360 °С.

Кроме того, адсорбционный процесс очень чувствителен к содержанию серы в сырье, поэтому в составе адсорбционной установки имеется блок гидроочистки для глубокого обессеривания сырья до содержания серы не более 0,01 %.

Принципиальная схема установки показана на рис. 4.45. Блок гидроочистки установки представлен печью П-1, реактором Р-1, сепараторами С-1 и С-2, а также стабилизационной колонной РК-1. Основное назначение этого блока – глубокая очистка от серы (до содержания менее 0,01 %) фракции 200–320 °С, используемой для адсорбционной депарафинизации. По своей схеме блок типичен и похож на схему, приведенную на рис. 4.41.

Глубоко гидроочищенное сырье *VII* в смеси с ВСГ нагревается в печи П-2 и поступает в один из аппаратов А-1÷А-3, заполненных цеолитом СаА (в данном случае – в А-1). *н*–Алканы адсорбируются на цеолите. Депарафинированный продукт выходит снизу аппарата и после конденсации и охлаждения в КХ-3 и Х-3 поступает в отпарную колонну ОК-1. Снизу ОК-1 откачивается готовый депарафинированный продукт *XII*, а ВСГ промывается водой от примесей аммиака, остающегося на цеолите при десорбции. ВСГ осушается в ОГ и вновь компрессором ВК-1 направляется на смешение с сырьем. Аммиачная вода *XVI* направляется в две отпарные колонны – ОК-2 и ОК-3, где от нее отпаривается аммиак, который компрессором АК-2 прокачивается через печь П-3 и поступает на десорбцию в А-2. Аммиак при десорбции вытесняет адсорбированные до этого *н*-алканы. Эта смесь аммиака с *н*-алканами конденсируется, охлаждается в КХ-4 и Х-2 и поступает в сепарационные емкости Е-2 и Е-3, откуда откачивается го-

Рис. 4.45. Принципиальная схема установки адсорбционной депарафинизации дизельной фракции 200–320 °С (процесс "Парекс"):

П-1, -2, -3 – печи нагрева блока гидроочистки, депарафинизации и аммиака; Р-1 – реактор гидроочистки; А-1 – А-3 – адсорберы/десорберы; С-1 и С-2 – горячий и холодный СВД; БО – блок очистки ВСГ; ВК-1 и АК-2 – водородный и аммиачный компрессоры; РК-1 – колонна стабилизации; ОГ – осушка ВСГ; ОК-1–ОК-3 – отпарные колонны; остальные обозначения – см. рис. 4.41; потоки: *I* – сырье на гидроочистку; *II*, *III* и *IV* – циркулирующий, свежий и отдуваемый ВСГ блока гидроочистки; *V* – загрязненный сероводородом ВСГ; *VI* – циркулирующий ВСГ на адсорбцию; *VII* – смесь гидроочищенной фракции 200–320 °С с ВСГ; *VIII* – смесь сконденсированного жидкого парафина с аммиаком; *IX* – аммиак; *X* – товарный жидкий парафин; *XI* – смесь депарафинированной фракции 200–320 °С с ВСГ и примесью аммиака; *XII* – товарная депарафинированная фракция 200–320 °С; *XIII* – отпаренный ВСГ на осушку; *XIV* – осушенный ВСГ на циркуляцию; *XV* – вода на поглощение аммиака; *XVI*, *XVII* – аммиачная вода на отпарку аммиака; *XVIII* – аммиак на компрессию, нагрев и десорбцию; *XIX* – нагретый аммиак на десорбцию; *XX* – нагретая фракция 200–320 °С в смеси с ВСГ на адсорбцию; *XXI* – газ; *XXII* – бензиновая фракция; *XXIII* – сероводород

товый жидкий парафин *X*, а аммиак возвращается на циркуляцию. Соотношение времен адсорбции и десорбции равно 1:2, т.е. десорбция – процесс в 2 раза более длительный, чем адсорбция, и поэтому на установке должно быть не менее трех адсорберов.

Некоторые параметры работы установки следующие:

Температура в адсорбере, °С	380
Давление в адсорбере, МПа	0,8
Кратность ВСГ: сырье (объемная)	5:1
Кратность аммиак : *н*-алканы (объемная)	4:1
Отбор жидкого парафина от потенциала, %	95
Чистота жидкого парафина по *н*-алканам, %	98,5–99,0
Качество исходной фракции 200–320 °С:	
содержание серы, %, не более	0,01
кинематическая вязкость, мм^2/с	4,5
температура застывания, °С	Минус 15
температура вспышки, °С	73
содержание *н*-алканов, %	18–23

Таким образом, этот процесс может быть назван гидродепарафинизационным, поскольку в нем для подавления коксообразования на цеолите используется ВСГ.

Степень извлечения *н*-алканов из сырья составляет в этом процессе свыше 95 %, поэтому депрессия температуры застывания топлива составляет 50–60 °С, и получаемая с установки фракция 200–320 °С застывает при очень низкой температуре. Компаундируя эту фракцию с фракцией 180–200 °С, мы можем получить зимнее или даже арктическое дизельное топливо, а компаундируя депарафинированную фракцию 200–320 °С с фракциями вторичной перегонки 180–200 и 320–360 °С, мы получим дизельные топлива марок "Л" или даже "З" для умеренного климата.

Поскольку депарафинируется узкая фракция 200–320 °С, а часто это фракция 200–315 °С, т.е. пределы кипения ее совпадают с таковыми для топлива Т-6, и она глубоко очищена от серы и *н*-алканов, то подвергнув ее ГДА, можно полу-

Таблица 4.34. Материальный баланс процесса ГО с депарафинизацией

Показатели	%	Тыс. т/год
Взято:		
фракция 200–320 °С	99,87	760
ВСГ	0,13	3
Итого	100,0	763
Получено:		
углеводородный газ C_1–C_4	0,85	6,5
бензин C_5 – 180 °С	1,97	15
депарафинированное дизельное топливо	79,95	610
жидкий парафин	17,03	130
сероводород	0,20	1,5
Итого	100,0	763

чить дефицитное топливо Т-6 с низким содержанием серы (0,01 %), низкой температурой начала кристаллизации (–60 °С), так как парафины глубоко удалены, и с большой теплотой сгорания, поскольку большая часть ароматики переведена в нафтены.

Получаемый в этом процессе жидкий парафин C_{11}–C_{18} имеет высокую чистоту (99 %) и после олеумной очистки от ароматики может применяться для микробиологического синтеза кормового белка.

Примерный материальный баланс гидроочистки с депарафинизацией приведен в табл. 4.34.

4.7. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

Во всех рассмотренных выше в этой главе процессах (см. разделы 4.5 и 4.6) водород используется в качестве основного реагента, поэтому имеет смысл рассмотреть получение водорода.

Водород – один из дефицитнейших газов, потребность в котором растет из года в год. Быстрый рост производства водорода – это показатель его значимости и как реагента, и как топлива.

На рис. 4.46 показана динамика роста производства водорода до 2000 г. во всем мире и в США, причем доля США составляет почти половину мирового производства.

Основными потребителями водорода являются (в %):

Синтез аммиака	30–50
Гидрогенизация и гидроочистка	15–20
Гидрокрекинг	15–25
Синтез метанола	6–8
Нефтехимический синтез	2–5
Другие нужды	5–10

Из приведенных данных видно, что нефтеперерабатывающая промышленность является одним из крупных потребителей водорода. Основными процессами в ней, потребляющими водород, являются следующие.

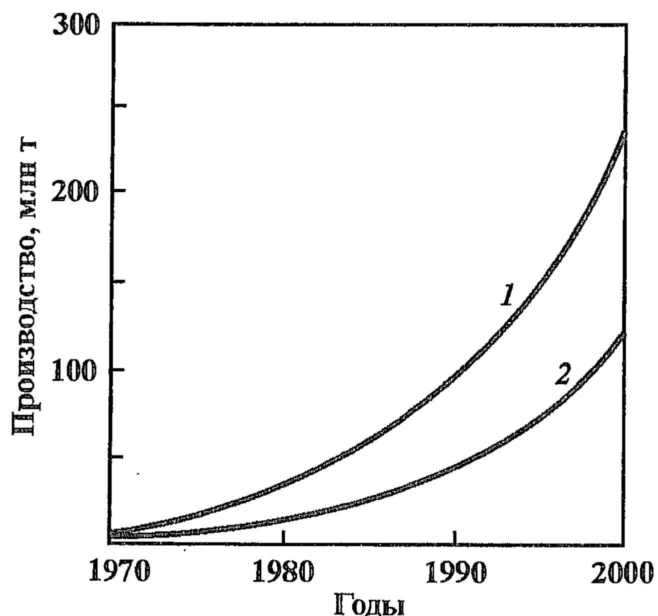


Рис. 4.46. Производство водорода за 30 лет:
1 – во всем мире (без СНГ); *2* – в США

1. Гидроочистка топлив и масел. Сейчас суммарная мощность установок гидроочистки в мире составляет немногим более 1000 млн т/год, на которые требуется в среднем 5–8 млн т/год водорода. При первичной перегонке нефти с содержанием серы 1,5–1,7 % на гидроочистку дистиллятов расходуется следующее количество водорода [в % (мас.)]:

Бензин	0,01–0,02
Керосин	0,15–0,20
Дизельное топливо	0,25–0,35

На гидроочистку продуктов коксования такой нефти расход водорода существенно выше и составляет [в % (мас.)]:

Бензин	1,2–1,3
Керосин	1,8–2,0
Дизельное топливо	2,3–2,5

2. Гидрооблагораживание мазутов и гудронов (гидродесульфаризация и гидродеметаллизация). Общая мощность этих процессов невелика (примерно 120–150 млн т/год), и расход водорода на них составляет около 1,5 %, т.е. 1,8–2,2 млн т/год.

3. Гидрокрекинг в разных вариантах. Сейчас общая мощность установок гидрокрекинга достигает 180–200 млн т/год и при расходе водорода примерно 3 % на сырье это составит 5,4–6,0 млн т/год водорода.

4. Получение искусственных жидких топлив (ИЖТ) из угля. Пока этот процесс находится в стадии становления, но удельный расход водорода на него велик: 6–8 % на сырье.

Итого нефтепереработка потребляет 20–25 млн т/год водорода. Тенденция к утяжелению добываемых нефтей и постепенное вовлечение в переработку тяжелых нефтей и природных битумов – основная причина роста потребления водорода в производстве топлив. Другая причина – ужесточение требований к качеству топлив по экологическим нормам.

4.7.1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Существуют две группы принципиально различающихся методов: термокаталитические и химические.

Термокаталитические методы – это каталитический риформинг, парофазная конверсия метана, парциональное окисление углеводородов и термическое разложение воды.

Химические методы – это все разновидности электролиза воды. Рассмотрим кратко все эти методы.

Каталитический риформинг. Рассматривая этот процесс, мы уже отмечали, что водород, а точнее водородсодержащий газ, является продуктом реакций дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации *н*-алканов:



$C_6H_{12} = C_6H_6 + 3H_2;$



$C_6H_{14} = C_6H_6 + 4H_2.$

Концентрация получаемого водорода в газе – 75–80 % (об.), и для получения водорода концентрацией выше 99 % требуется специальная очистка газа. Но для большинства процессов нефтепереработки (гидроочистка, гидрокрекинг) такая высокая чистота водородсодержащего газа (ВСГ) не требуется, и получаемая концентрация 75–85 % (об.) удовлетворяет требованиям технологии.

Методом каталитического риформинга производится до 80 % всего потребляемого в нефтепереработке водорода.

Из-за невысокой концентрации ВСГ и для ее поддержания на должном уровне приходится часть газа отдувать, заменяя его свежим, и это ведет к безвозвратной потере ВСГ, что нерентабельно. Поэтому для восполнения ресурсов водорода используют процесс пароводяной конверсии метана.

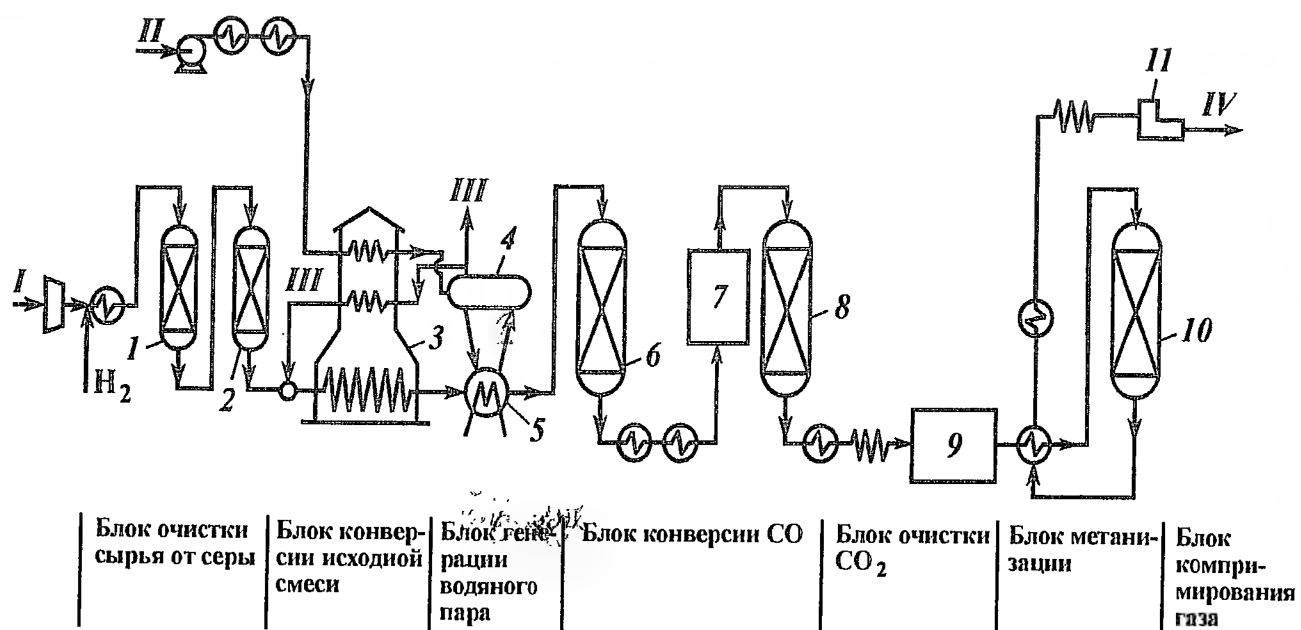
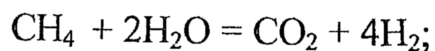
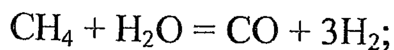


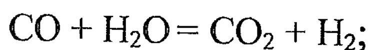
Рис. 4.47. Принципиальная схема парофазной конверсии метана:
1, *2* – реакторы гидроочистки; *3* – печь конверсии; *4* – сборник пара; *5* – котел-утилизатор; *6*, *8* – реакторы конверсии CO; *7* – блок очистки от серы; *9* – доочистка от серы; *10* – реактор метанизации; *11* – компрессор;
п о т о к и: *I* – сырье (метан); *II* – химически очищенная вода; *III* – водяной пар; *IV* – готовый водород

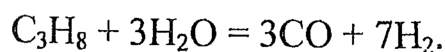
Пароводяная конверсия метана идет в присутствии катализаторов.

Процесс расщепления углеводородов водяным паром в присутствии катализатора включает в себя следующие реакции:


$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2;$


$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2;$


$CO + H_2O = CO_2 + H_2;$


$C_3H_8 + 3H_2O = 3CO + 7H_2.$

Этим методом получают все дополнительное количество водорода, когда его не хватает от каталитического риформинга. В частности, в состав большинства установок гидроочистки сырья КК и установок гидрокрекинга включается блок получения водорода из природного газа или сухого нефтезаводского газа.

Принципиальная схема процесса приведена на рис. 4.47, на котором внизу обозначены блоки установки.

Б л о к о ч и с т к и о т с е р ы предназначен для очистки сырья от сероводорода и сероорганики. В сырье блока конверсии содержание серы должно быть не более 1–3 мг/м^3, а на блоке конверсии CO это содержание должно быть не более 0,1 мг/м^3.

Очистка ведется в две ступени: в реакторе *1* идет гидроочистка (гидрируются сероорганические соединения), а в реакторе *2* – адсорбция сероводорода. Обе ступени работают при 350–400 °С.

Первая ступень: катализатор алюмокобальтмолибденовый (АКМ); в сырье добавляют примерно 0,1 моль водорода на моль сырья; давление близко к нормальному;

вторая ступень: реактор заполнен адсорбентом – оксидом цинка; температура в адсорбере 350 °С; емкость адсорбента примерно 20 %, и после его насыщения адсорбент заменяют.

Блок конверсии исходной смеси. Реакция протекает в змеевике трубчатой печи *3*, в трубах которой находится катализатор.

Катализатор ГИАП-3 состоит из 4–20 % никеля на оксиде алюминия с добавками оксидов хрома, циркония и др. Носитель – цемент, глина или оксид алюминия. Форма катализатора – кольца Рашига 12×16 мм.

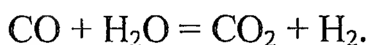
Режим конверсии:

Температура, °С	850–900
Давление, МПа	1–2
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	700–800
Мольное соотношение водяной пар : углерод	6 : 1

Влияние температуры и давления на состав газа при конверсии смеси состава $CH_4:H_2O:CO_2$ – 1:1,3:0,7 показано в табл. 4.35. Изменяя соотношение H_2O и CO_2 в исходной смеси, можно менять соотношение H_2 и CO в газе конверсии, которое обычно составляет (1,9÷1,7):1.

Блок генерации водяного пара включает узел питания химически очищенной водой, испарение ее в змеевике печи и поступление в сепарационный барабан, из которого требуемое количество пара направляется в пароперегреватель печи, откуда в перегретом виде поступает в реакционный змеевик.

Блок конверсии CO. В нем протекает реакция:



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Она осуществляется в конверторах *6* и *8* полочного или радиального типа в две ступени.

Первая ступень: реакция идет на железохромовом катализаторе при температуре 350–400 °С и соотношении пар : газ, равном (0,6÷0,8):1.

Остаточное содержание CO в газе – 2,0–2,5 % (об.). После прохождения реактора первой ступени газ охлаждают.

Вторая ступень: перед нею газ глубоко очищают от серы до ее остаточного содержания не более 0,1 мг/$м^3$. Температура реакции – 200–250 °С, а соотношение пар : газ – (0,1÷0,2):1, т.е. значительно меньше, чем на первой ступени.

Таблица 4.35. Влияние температуры и давления на состав газа конверсии

Показатели	827 °С		923 °С	
	1 МПа	2 МПа	1 МПа	2 МПа
Исходная смесь:				
CH_4	80	65	95	85
CO_2	30	25	41	38
Газ конверсии:				
CO_2	10,4	13,2	7	8
CO	29,1	26,0	38,2	31,9
H_2	55,4	50,1	59,1	56,9
CH_4	5	10	1	3,2

Блок очистки от CO_2 предназначен для удаления образовавшегося на предыдущем блоке углекислого газа. Очистка от CO_2 ведется горячим раствором поташа при 105–115 °С с последующей регенерацией насыщенного раствора и удалением из него CO_2.

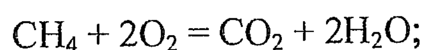
В настоящее время применяют более эффективную очистку от CO_2 N-метилпирролидоном при высоком давлении (сжатие газа до очистки, а не после нее).

Блок метанизации служит для глубокой очистки от следов CO и CO_2. Очистка проводится в реакторе *10* с никелевым катализатором при температуре 350–360 °С и небольшом давлении.

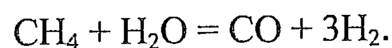
Содержание CO на входе в блок – не более 0,5 мг/м^3, а на выходе из блока оно не должно превышать $10 \cdot 10^{-6}$ объемных частей.

Блок компримирования газа. Из-за малой плотности (0,08 кг/м^3) газ сжимают поршневыми компрессорами *11*. Турбокомпрессоры используют, если газ более тяжелый (т.е. грязный) и содержит CO_2.

Окисление углеводородов протекает по реакциям:



$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$;



$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$.

Это один из вариантов паровой конверсии природного газа.

Термическое разложение воды:



$2H_2O = 2H_2 + O_2$.

Процесс идет при высоких температурах (1000–4000 К) и реализуется в современных атомных реакторных установках.

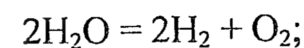
Вторая группа методов – это химические методы получения водорода. К ним относятся все разновидности **электролиза воды** с разложением ее на водород и кислород. Методы получили пока ограниченное применение из-за энергоемкости, но имеют они и массу достоинств:

- высокая чистота водорода – до 99,99 % (об.);
- простота технологии и возможность полной автоматизации процесса;
- общедоступное и неисчерпаемое сырье;
- возможность одновременного получения кислорода и тяжелой воды;
- физическое разделение H_2 и O_2 в самом процессе.

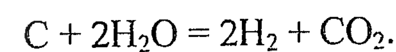
Сейчас привлекает внимание электролиз морской воды без ее обессоливания. При этом можно сбрасывать отходящую теплую воду (40–60 °С) непосредственно в море без ущерба для экологии рек.

При этом на 500 МВт мощности генератора получается примерно 1700 т/сут водорода; суммарные капитальные затраты составляют 380 млн долл.

В процессе изучения находится предложенный недавно электролиз воды совместно с газификацией угля:



$2H_2O = 2H_2 + O_2$;



$C + 2H_2O = 2H_2 + CO_2$.

Электролизу прдвергают угольную пульпу в воде. При этом идут параллельно две реакции – электролиз воды и окисление углерода. Получаемые в этом процессе H_2 и CO_2 не содержат примесей.

4.7.2. ОЧИСТКА И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВОДОРОДА

Основные ресурсы водорода получаются в виде водородсодержащего газа (ВСГ), который в ряде случаев может использоваться непосредственно (как в нефтепереработке), а в других случаях требуется очистка его от примесей и выделение очищенного водорода как реагента (синтез аммиака, метанола и др.).

Рассмотрим основные современные методы извлечения водорода из водородсодержащего газа.

Низкотемпературная конденсация. Процесс заключается в том, что при низких температурах конденсируются углеводороды C_1 и C_2, загрязняющие водород, после чего водород отделяется ректификацией.

Процесс идет при температуре минус 158 °С и давлении 4 МПа. Водород получается чистотой 93–94 % при концентрации его в исходном ВСГ до 40 % (об.).

Адсорбционное выделение на цеолитах. Этот метод получил сейчас наибольшее распространение за рубежом. Есть два варианта процесса – извлечение водорода из ВСГ и доочистка концентрированного водорода.

При извлечении из ВСГ процесс идет при давлении 3,0–3,5 МПа. Степень извлечения водорода в этом случае равна 80–85 % и чистота получаемого водорода составляет 99 % (об.).

Для доочистки водорода широкое распространение получил адсорбционный метод "PSA" фирмы "Юнион Карбайд". Первая установка пущена в 1978 г., а сейчас в эксплуатации находится уже более 250 установок от 0,6 до 3,0 млн нм^3 H_2/сут. Конечная чистота водорода, достигаемая на такой установке , – 99,99 % (об.).

Установка трехблочная; в каждом блоке по 4 адсорбера и работают они следующим образом.

Адсорбер 1. Идет адсорбция примесей под высоким давлением и сверху из него уходит чистый водород.

Адсорбер 2. Только что отключен с операции адсорбции и из него давление газа стравливается в адсорбер 4, где завершается продувка, и он готовится к адсорбции после адсорбера 1.

Адсорбер 3. После выравнивания давления в адсорберах 2 и 4 переток из 2 в 4 перекрывается, и адсорбер 2 газом продувают при низком давлении. Газ продувки сбрасывают (например, на конверсию).

Одновременно с операцией перетока из адсорбера 2 в адсорбер 3, адсорбер 4 подключают к адсорберу 1 и поднимают в нем давление до давления адсорбции.

Адсорбер 4. Ставят на режим адсорбции примесей. Соответственно, адсорберы 1, 2 и 3 переключают на промежуточные операции (адсорбер 1 подключают к адсорберу 3 для выравнивания давления, затем 1 к 2 для продувки и 4 к 3 для повышения давления до рабочего давления адсорбции).

В последнее время стали комбинировать получение водорода и его доочистку описанным методом адсорбции. Это упрощает схему за счет исключения стадии

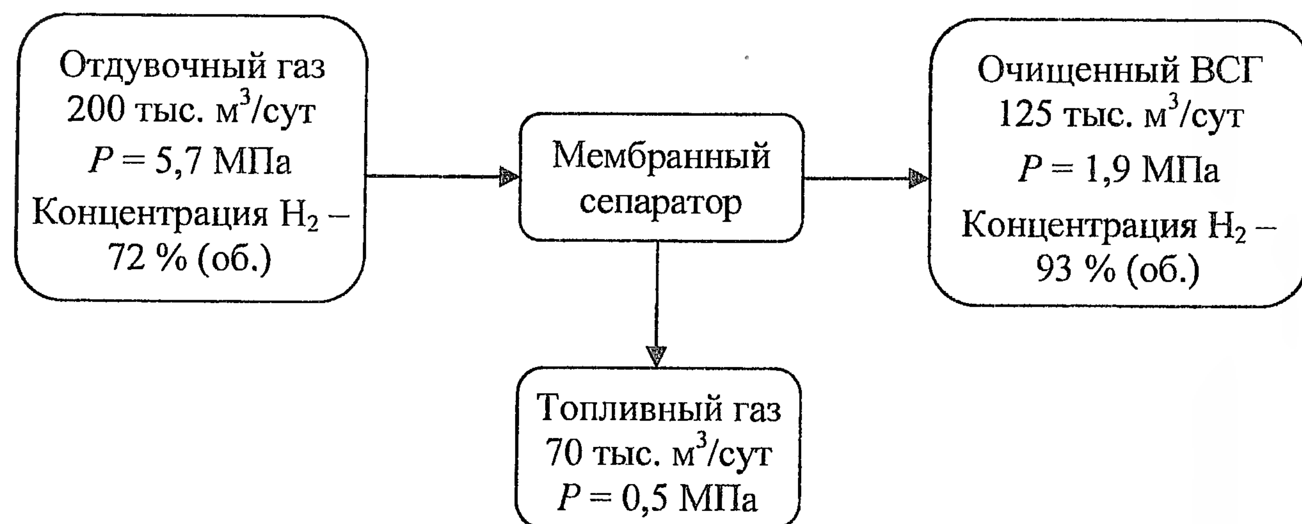
низкотемпературной конверсии CO, очистки от CO_2 и стадии метанизации. Продувочный газ, содержащий адсорбируемые примеси, сжигается в печи блока конверсии.

Другие методы очистки водорода имеют ограниченное применение из-за малой производительности и дефицитности реагентов. К ним, в частности, относятся:

Абсорбционное выделение жидкими растворителями – редко применяемый метод, но чистота получаемого водорода, полученного этим методом, составляет 99,9 % (об.).

Концентрация водорода диффузией через мембраны. Этот метод начинает интенсивно развиваться для выделения водорода из ВСГ, так как при небольших концентрациях позволяет получить водород чистотой 95–96 % (об.), но его недостаток – малая производительность.

Одна из промышленных схем мембранной очистки отдувочного газа представлена ниже:



Селективное поглощение водорода гидридами металлов из ВСГ. Сплавы лантана с никелем, железа с титаном, циркония с никелем и др. поглощают до 30 объемов водорода на 1 объем сплава.

В заключение приведем технико-экономические данные по трем основным методам очистки водорода (табл. 4.36).

Таблица 4.36. Сравнительные характеристики разных методов очистки водорода

Показатели	Метод "PSA"	Мембранный метод	Криогенный метод
Чистота водорода, % (об.)	99,9	96,9	97,5
Степень извлечения водорода, %	86	89	96
Капиталовложения (отн.)	1,4	1,0	1,44
Эксплуатационные расходы (отн.)	1,0	1,17	1,28
Себестоимость водорода (отн.)	1,0	1,09	1,06

Экономические характеристики процесса получения водорода различными методами выглядят так:

Процессы	Термический к.п.д	Себестоимость водорода, долл./тыс. $м^3$
Паровая конверсия метана	74	58
Частичное окисление нефтяных остатков	83	96
Газификация угля (процесс Копперс – Тотцек)	59	109
Электролиз воды:		
обычный	76	243
с твердым электролитом	78	160

Водород до настоящего времени рассматривался как реагент, но развитие науки и техники открывает все большие возможности его производства, а значит, расширяются и области его применения. Одной из таких областей является применение водорода как моторного топлива.

Ведь при работе на водороде двигатель внутреннего сгорания выбрасывает только водяные пары и оксиды азота, нет CO и углеводородов (а один автомобиль в среднем в год выбрасывает 250 кг CO, 27 кг оксидов азота и 90 кг углеводородов, а в мире сейчас примерно 350 млн автомобилей).

Водород пока для автомобиля дорог, но используется как ракетное моторное топливо. Через 30–40 лет привычным станет применение водорода и на транспорте (заправка автомобилей жидким водородом).

4.8. ПРОИЗВОДСТВО МАСЕЛ

Технология производства масел состоит из трех основных этапов: получение масляных фракций, выработка из них базовых масел-компонентов и смешение (компаундирование) базовых масляных компонентов с вводом присадок.

Начнем с первого из этих этапов – вакуумной перегонки мазута и получения масляных дистиллятов.

Как известно, пригодность нефти для получения из нее масел определяется при индексации нефти и установлении шифра нефти. Шифр нефти указывает:

1) к какому классу относится нефть (по содержанию в ней серы);
2) к какому типу относится нефть (по содержанию в ней светлых фракций, кипящих до 350 °С);
3) к какой группе относится нефть (по содержанию в ней масляных фракций):
   - 1-я группа – больше 25 % на нефть, 45 % на мазут,
   - 2-я группа – от 25 до 15 % на нефть, 45 % на мазут,
   - 3-я группа – от 25 до 15 % на нефть, 45–30 % на мазут,
   - 4-я группа – менее 15 % на нефть, менее 30 % на мазут;
4) к какой подгруппе относится нефть (по индексу вязкости масляных фракций):
   - 1-я подгруппа – индекс вязкости более 95,
   - 2-я подгруппа – индекс вязкости от 95 до 90,
   - 3-я подгруппа – индекс вязкости от 90 до 85,
   - 4-я подгруппа – индекс вязкости менее 85;
5) к какому виду относится нефть (по содержанию в ней парафина).

Третий и четвертый классификационные признаки шифра нефти определяют пригодность (или непригодность) нефти для выработки из нее масел. К нефтям, пригодным для получения масел, относят обычно нефти двух первых групп и двух первых подгрупп.

В этом случае в вакуумной колонне АВТ получают масляные дистилляты и остаток – гудрон, пригодные для получения дистиллятных и остаточного масел. Масляных дистиллятов обычно получают два:

- масляный дистиллят маловязкий (МДм), фракция 350–420 °С;
- масляный дистиллят высоковязкий (МДв), фракция 420–500 °С; в остатке – гудрон, кипящий выше 500 °С.

В последнее время стали получать широкую фракцию (ШФ) масла, которую после серии очисток фракционируют на 2–3 узкие фракции.

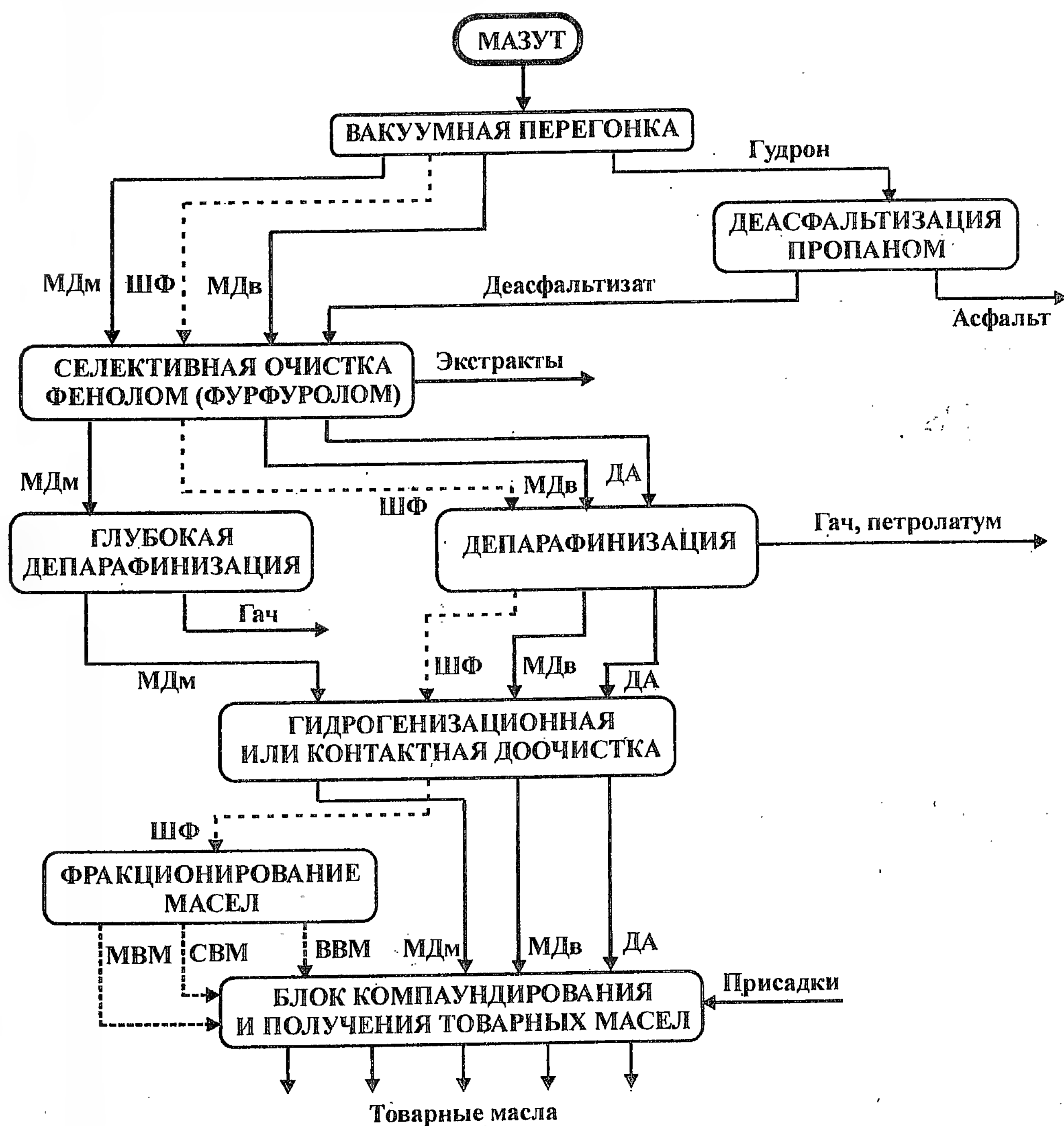
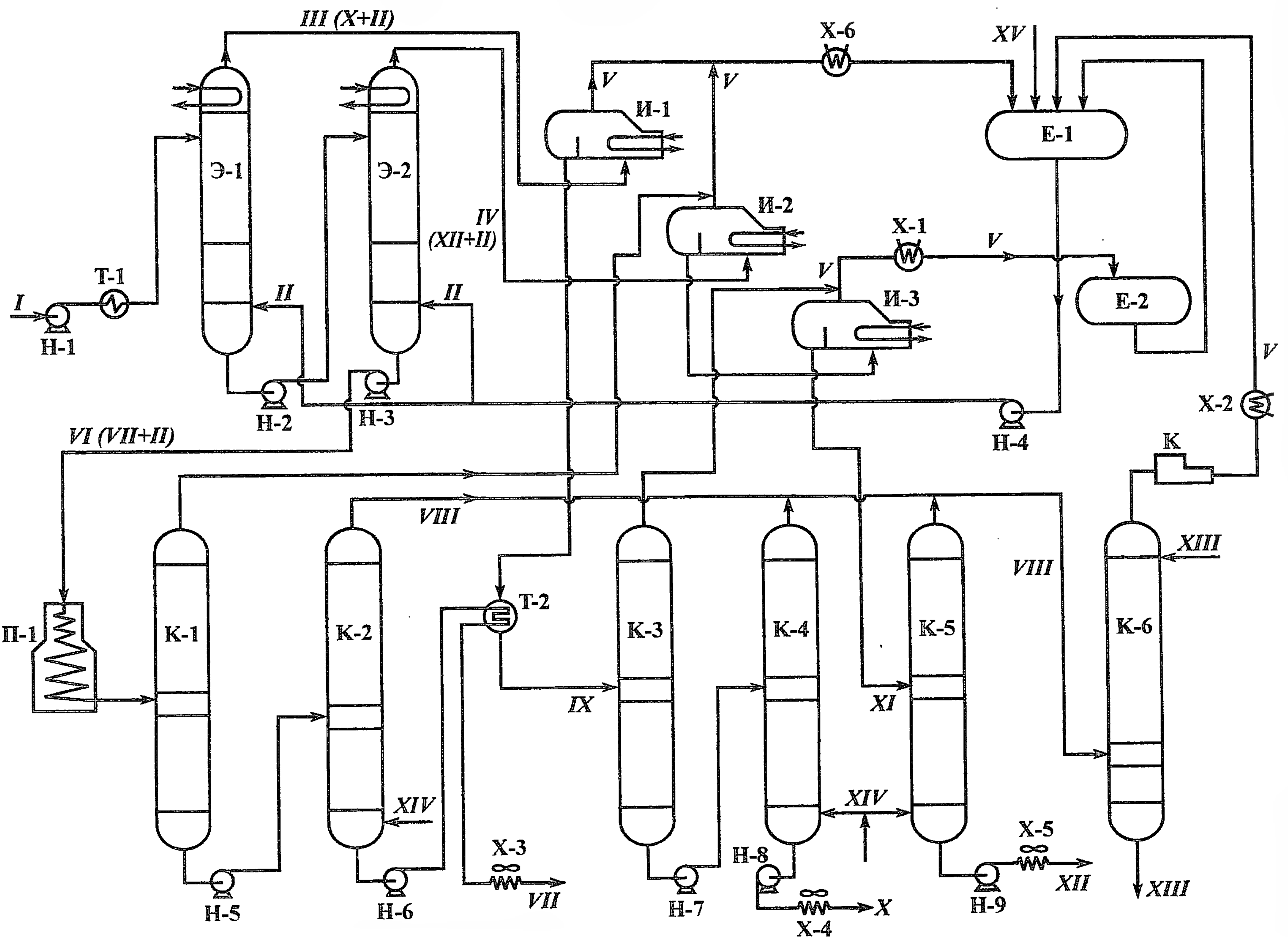


Рис. 4.48. Общая схема получения масел:
МДм – масляный дистиллят маловязкий; МДв – масляный дистиллят высоковязкий; ШФ – широкая фракция; МВМ – маловязкое масло; СВМ – средневязкое масло; ВВМ – высоковязкое масло; ДА – деасфальтизат

Общая схема получения масел показана на рис. 4.48.

Второй этап производства масел – это выработка очищенных базовых масел-компонентов. Технология их выработки включает в себя ряд процессов, назначение которых следующие:

- удаление из гудрона твердых асфальтенов пропаном;
- удаление групп углеводородов и соединений, присутствие которых в масле нежелательно (асфальтосмолистых соединений, полициклических ароматических углеводородов с низким индексом вязкости и твердых парафиновых углеводородов).


III (X+II)
X-6
XV
V
V
И-1
Е-1
Э-1
Э-2
И-2
IV
(XII+II)
X-1
V
V
И-3
Е-2
T-1
I
II
II
Н-1
Н-2
Н-3
Н-4
X-2
K
VI (VII+II)
VIII
VIII
XIII
П-1
К-1
К-2
T-2
К-3
К-4
К-5
К-6
IX
XI
XIV
XIV
X-3
X-5
Н-8
VII
Н-5
Н-6
Н-7
X-4
X
Н-9
XII
XIII

Соответственно, на общей схеме (см. рис. 4.48) показаны четыре ступени очисток:

- деасфальтизация гудрона пропаном;
- селективная очистка фенолом или фурфуролом;
- депарафинизация для снижения температуры застывания масла;
- гидродоочистка или контактная доочистка масла

Последовательность очисток широкой фракции показана на рисунке пунктиром и в конце ее (перед компаундированием) стоит установка фракционирования масел на маловязкое, средневязкое и высоковязкое (МВМ, СВМ и ВВМ).

Очищенные от всех нежелательных примесей МДм и МДв (или МВМ, СВМ и ВВМ) называют базовыми дистиллятными маслами, а очищенный деасфальтизат (ДА) – базовым остаточным маслом.

4.8.1. ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ГУДРОНА ПРОПАНОМ

В гудроне присутствует большое количество тяжелых асфальтосмолистых веществ, плохо растворимых в полярных растворителях. Поэтому для их удаления используют неполярные растворители типа сжиженного пропана или бутана.

В процессе деасфальтизации идут одновременно два процесса:

- коагуляция и осаждение асфальтосмолистых веществ (уходящих с асфальтом);
- экстракция углеводородов (уходящих с деасфальтизатом).

Рост молекулярной массы растворителя (*М* бутана больше *М* пропана) увеличивает растворяющую способность растворителя, и поэтому уменьшается селективность процесса. Исходя из этого, наибольшее применение получил пропан.

Принципиальная схема установки деасфальтизации показана на рис. 4.49.

В голове процесса находятся две экстракционные колонны – Э-1 и Э-2, где гудрон и пропан смешиваются и разделяются на смесь деасфальтизатов 1-й и 2-й ступеней с пропаном и смесь асфальта с пропаном. Раствор асфальта в пропане после Э-2 подогревается в печи и идет в колонну К-1, где отгоняется сухой пропан, а затем в колонну К-2, где за счет подачи водяного пара отгоняется влажный пропан. Снизу К-2 отбирается асфальт.

Из Э-1 смесь деасфальтизата 1-й ступени с пропаном поступает в испаритель И-1, откуда после отпарки основной массы пропана он направляется в колонну

Рис. 4.49. Принципиальная схема установки деасфальтизации гудрона пропаном:
Э-1, -2 – экстракторы 1-й и 2-й ступеней; И-1 – И-3 – испарители пропана; П-1 трубчатая печь; К-1, -2 – колонны отпарки пропана от асфальта; К-3, -4 – то же от деасфальтизата 1-й ступени; К-5 – то же 2-й ступени; К-6 – водяной конденсатор смешения для осушки пропана; К – компрессор; остальные обозначения – см. рис. 4.41;
потоки: *I* – гудрон; *II* – пропан; *III*, *IV* – раствор деасфальтизата в пропане 1-й и 2-й ступеней; *V* – отпаренный пропан; *VI* – раствор асфальта в пропане; *VII* – асфальт; *VIII* – обводненный пропан; *IX*, *XI* – деасфальтизат с примесью пропана 1-й и 2-й ступеней; *X*, *XII* – деасфальтизат 1-й и 2-й ступеней; *XIII* – вода; *XIV* – водяной пар; *XV* – свежий пропан

К-3 и затем в колонну К-4, снизу которой выводится деасфальтизат 1-й ступени. Из Э-2 смесь деасфальтизата 2-й ступени с пропаном поступает в испаритель И-2, а затем в И-3, после которого в колонне К-5 получают деасфальтизат 2-й ступени.

Влажный пропан в колонне К-6 промывают водой, затем компрессором сжимают до рабочего давления и направляют в емкость Е-1.

Технологический режим установки приведен в табл. 4.37.

В качестве примера в табл. 4.38 приводятся свойства деасфальтизатов 1-й и 2-й ступеней очистки для двух видов сырья.

Определяющими параметрами процесса деасфальтизации являются температура экстракции, кратность пропан : гудрон и характер сырья. Качественное влияние первых двух из этих параметров показано на рис. 4.50. Видно, что с ростом температуры процесса отношение коксуемость : вязкость снижается (падает коксуемость) и снижается выход деасфальтизата, а зависимость от кратности растворителя у тех же параметров носит экстремальный характер.

Установки деасфальтизации имеют мощность по сырью 460–640 тыс. т/год. Материальный баланс процесса двухступенчатой деасфальтизации для гудронов тех же нефтей, которые указаны в табл. 4.38, приведен в табл. 4.39 (в % на сырье).

Таблица 4.37. Технологический режим деасфальтизации гудрона

Показатели	Блок экстракции		Блок регенерации
	Э-1	Э-2	
Объемное отношение пропан : : сырье	(6÷8):1	(8÷10):1	–
Давление, МПа	4,2–4,6	3,8–4,2	–
Температура, °С:			
верха	80–88	70–75	–
низа	50–65	45–55	–
Нагрузка на единицу площади поперечного сечения, $м^3/(м^2·ч)$	35–45	35–45	–
Давление, МПа			
в К-2, К-4, К-5,	–	–	01
в И-1, И-2 и К-1	–	2,7	2,7
в И-3 и К-3	–	–	1,8
Температура в испарителе, °С:			
И-1, И-2	–	–	50–100
И-3	–	–	150

Таблица 4.38. Свойства деасфальтизатов 1-й и 2-й ступеней очистки для двух видов сырья

Показатели	Гудрон сернистой западносибирской нефти		Гудрон малосернистый туркменской нефти	
	1-я ступень	2-я ступень	1-я ступень	2-я ступень
Вязкость при 100 °С, $мм^2/с$	18–20	28–35	20–22	30–40
Коксуемость, %	0,8–1,0	1,5–1,7	0,7–0,8	1,5–1,7

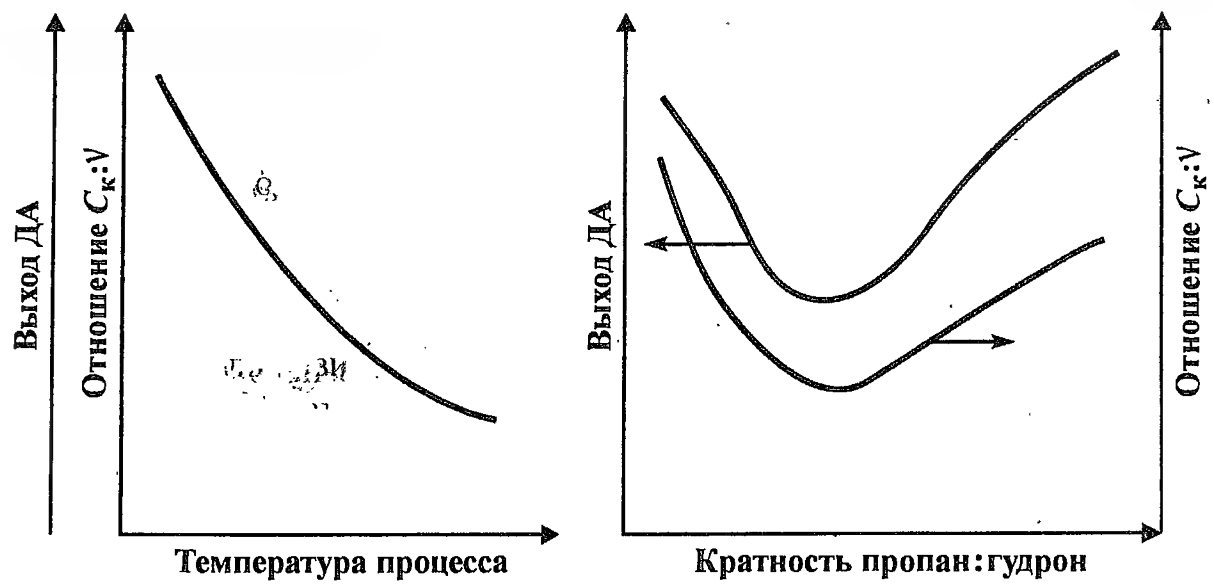
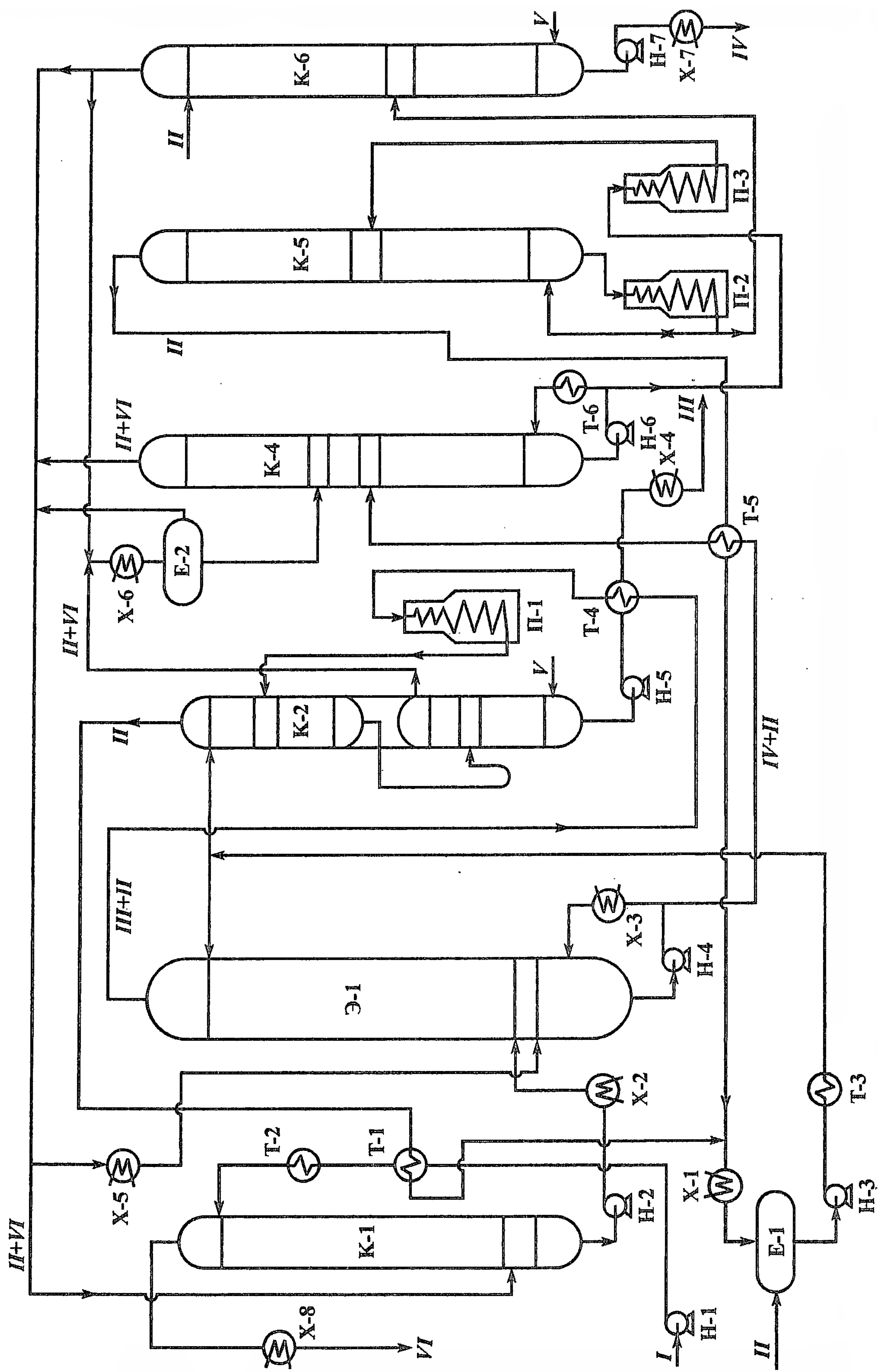


Рис. 4.50. Качественное влияние температуры и кратности растворителя на показатели процесса деасфальтизации:

ДА – деасфальтизат; $C_К$ – коксуемость по Конрадсону; ν – кинематическая вязкость

Таблица 4.39. Материальный баланс процесса двухступенчатой деасфальтизации двух видов сырья

Показатели	Гудрон сернистый западносибирской нефти		Гудрон малосернистый туркменской нефти	
	1-я ступень	2-я ступень	1-я ступень	2-я ступень
Взято, %				
гудрон	100	–	100	–
пропан	500	–	700	–
раствор асфальта 1-й ступени, в том числе:	–	167	–	150
асфальт	–	67	–	60
пропан	–	100	–	90
свежий пропан	–	200	–	150
Итого	600	367	800	300
Получено, %:				
раствор деасфальтизата 1-й ступени, в том числе:	433	–	650	–
деасфальтизат	33	–	40	–
пропан	400	–	610	–
раствор асфальта 1-й ступени, в том числе:	167	–	150	–
асфальт	67	–	60	–
пропан	100	–	90	–
раствор деасфальтизата 2-й ступени, в том числе:	–	217	–	161
деасфальтизат	–	8	–	6
пропан	–	209	–	155
раствор асфальта 2-й ступени, в том числе:	–	150	–	145
асфальт	–	59	–	57
пропан	–	91	–	88
Итого	600	367	800	300


К-1
К-2
К-4
К-5
К-6
Э-1
Е-1
Е-2
П-1
П-2
П-3
Т-1
Т-2
Т-3
Т-4
Т-5
Т-6
Х-1
Х-2
Х-3
Х-4
Х-5
Х-6
Х-7
Х-8
Н-1
Н-2
Н-3
Н-4
Н-5
Н-6
Н-7
I
II
III
IV
V
VI
II+VI
III+II
IV+II

4.8.2. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЕЛ

Процесс основан на экстрактивном разделении нефтяных фракций с помощью полярных растворителей, которые способны преимущественно растворять полициклические ароматические углеводороды и смолистые соединения.

Важными показателями процесса являются селективность и растворяющая способность растворителя.

Селективность – это способность растворителя четко разделять компоненты сырья на рафинат (в котором концентрируются нефтеноароматические и высокоиндексные ароматические углеводороды) и экстракт (в который переходят низкоиндексные полициклические ароматические углеводороды и смолистые соединения).

Растворяющая способность характеризует количество растворителя, необходимое для растворения определенного количества компонентов сырья, т.е. для получения рафината определенного качества.

Как правило, селективность и растворяющая способность антибатны.

В качестве растворителей применяют фенол, фурфурол и N-метилпирролидон. В нашей стране широкое распространение получил фенол и начал применяться N-метилпирролидон (но из-за его дефицитности он пока получил ограниченное применение), а за рубежом широко применяется фурфурол.

В силу меньшей растворяющей способности фурфурол требует более высококачественного сырья, чем фенол (по содержанию нежелательных примесей). В то же время фенол, как и N-метилпирролидон, обладает избыточной растворяющей способностью и требует добавки антирастворителя. В качестве последнего обычно используют воду или фенольную воду, содержащую 10–12 % фенола.

Селективной очистке подвергают масляные дистилляты 350–420 °С (МДм) и 420–500 °С (МДв) или широкую фракцию 350–500 °С (ШФ), а также деасфальтизат гудрона 1-й и 2-й ступеней.

Хотя очистка масляных дистиллятов и деасфальтизата ведется раздельно (на разных блоках одной комбинированной установки), схемы этих блоков идентичные и различаются лишь режимами работы.

Схема селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизата приведена на рис. 4.51 (в данном случае применительно к ШФ).

Масляная фракция 350–500 °С (или деасфальтизаты гудрона) вначале в абсорбере К-1 контактирует с азеотропной смесью фенола и воды и затем поступает в экстрактор Э-1. Сверху экстрактора рафинатный раствор (смесь рафината и фенола) через трубчатую печь П-1 поступает в колонны К-2 и К-3, где фенол

Рис. 4.51. Принципиальная схема установки селективной очистки фенолом:
К-1 – предварительный абсорбер; Э-1 – экстракционная колонна; К-2, -3 – колонны отпарки фенола от рафинатного раствора; К-4 – К-6 – то же от экстрактного раствора; Е-1, -2 – емкости для фенола и азеотропной смеси фенола с водой; остальные обозначения см. рис. 4.41;
п о т о к и: *I* – деасфальтизат гудрона; *II* – фенол; *III* – рафинат; *IV* – экстракт; *V* – водяной пар; *VI* – вода



Рис. 4.52. Качественное влияние температуры и кратности растворителя на показатели процесса селективной очистки:

1 – выход рафината; *2* – ИВ масла;

ИВ – индекс вязкости; КТР – критическая температура растворения

отпаривается, а рафинат откачивается с установки. Снизу экстрактора выходит экстрактный раствор, который проходит колонну К-4, печь П-3, колонны К-5 и К-6, где последовательно отпаривается фенол, а экстракт снизу колонны К-6 откачивается в парк.

Сверху колонн К-2 и К-5 отбирается сухой фенол, который идет в емкость Е-1, а из нее возвращается на орошение в Э-1, К-2 и К-6.

Сверху колонн К-3, К-4 и К-6 отбирается влажный фенол (азотропная смесь с водой), который очищается от воды в абсорбере К-1.

Технологический режим работы установки характеризуется такими факторами, как кратность растворитель : сырье, температурный режим процесса и подача антирастворителя в зону экстракции.

Качественный характер этих зависимостей показан на рис. 4.52, из которого следует, что с ростом температуры неуклонно падает выход рафината, но до определенного предела растет ИВ масла.

С увеличением кратности растворителя выход рафината также падает и ИВ масла тоже растет.

Температура процесса определяется температурой полного смешения (ТПС) растворителя с сырьем, называемой также критической температурой растворения (КТР), и она должна быть всегда ниже КТР (на 5–15 °С) наверху экстракционной колонны. В свою очередь, КТР зависит от свойств очищаемого сырья и от кратности растворителя, что показывает рис. 4.53: при малых и очень больших концентрациях растворителя КТР резко падает.

Для создания внутренней циркуляции в экстракторе между его верхом и низом поддерживается температурный градиент экстракции (ТГЭ), который обычно составляет от 5 до 30 °С. Этот градиент создается путем подачи в экстрактор сырья и растворителя с разными температурами, а также рециркуляцией части охлажденного экстрактного раствора.

Рис. 4.53. Зависимость КТР (ТПС) от концентрации растворителя в смеси с сырьем



Таблица 4.40. Технологический режим селективной очистки масел

Показатели	Масляное сырье из западно-сибирских нефтей		Масляное сырье из туркменских нефтей	
	вязкий дистиллят	деасфальтизат	вязкий дистиллят	деасфальтизат
Кратность растворителя к сырью (по объему)	(1,5÷2,0):1	(2÷2,5):1	(1,8÷2,8):1	(2÷2,8):1
Температура экстрактора, °С: наверху	73–76	78–88	72–78	81–87
внизу	65–68	72–78	69–76	73–80
Подача фенольной воды в экстрактор, % на фенол: наверх	1–3	1–3	До 1	–
вниз	2–4	2–4	4–5	5–6
Показатель преломления рафината при 50 °С	1,4760–1,4820	1,4780–1,4860	1,4670–1,4700	–
Коксуемость, %	–	–	–	0,28–0,35

Таблица 4.41. Материальный баланс процесса селективной очистки масла

Показатели	Вязкий дистиллят	Деасфальтизат
Взято, %:		
сырье	100	100
фенол	200	260
Итого	300	360
Получено, %		
рафинатный раствор, в том числе:	64	71
рафинат	56	60
фенол	8	11
экстрактный раствор, в том числе:	236	289
экстракт	44	40
фенол	192	249
Итого	300	360

Кратность растворителя зависит от требуемого качества рафината и может варьироваться в широких пределах.

Антирастворитель (фенольная вода) подается обычно в количестве 3–8 % на фенол. Чем ниже КТР сырья, тем больше антирастворителя целесообразно подавать. Подают его в экстрактную зону (3–5 % на фенол) и иногда в рафинатную зону (1–3 % на фенол).

Технологический режим работы установок для двух образцов сырья (полученных из разных нефтей) приводятся в табл. 4.40 (растворитель – фенол).

Мощность установок селективной очистки масел достигает 600–700 тыс. т/год. Блоки экстракции таких мощных установок работают в два-три потока.

Материальный баланс процесса очистки дистиллята и деасфальтизата приводится в табл. 4.41 (сырье западносибирское).

Таким образом, как дистиллят, так и деасфальтизат разделяются на рафинат и экстракт примерно поровну.

4.8.3. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ МАСЕЛ

Назначение этой установки (вернее – "этих установок", так как параллельно идет очистка двух рафинатов – дистиллятного и остаточного) – выделение из очищенных рафинатов высокозастывающих твердых парафинов. Для этого используется кристаллизация при низких температурах *н*-алканов выше C_{20} и их отделение от масла на вакуумных фильтрах. Для того чтобы понизить вязкость среды и улучшить отделение твердой кристаллической фазы, процесс ведут в среде смешанного растворителя – метилэтикетона (МЭК) в смеси с толуолом. Применяются процессы обычной депарафинизации (для получения масел с температурой застывания от минус 10 до минус 15 °С) и глубокой депарафинизации, которая позволяет получать масла, застывающий при минус 30 °С и ниже.

Процесс является одной из разновидностей процесса экстракции – экстрактивной кристаллизацией. Он основан на различии растворимости твердых и жидких углеводородов в некоторых растворителях при низких температурах. Твердые углеводороды ограниченно растворяются в полярных и неполярных растворителях, причем их растворимость подчиняется общим закономерностям растворимости твердых веществ в жидкостях.

К растворителям депарафинизации могут быть сформулированы следующие требования:

- при температуре процесса они должны растворять жидкие углеводороды и не растворять твердые;
- они должны обеспечивать минимальный температурный эффект депарафинизации (ТЭД), т.е. разность между температурами застывания депарафинированного масла и конечного охлаждения смеси растворителя с сырьем. Чем меньше ТЭД, тем экономичнее процесс;
- растворители должны сильно снижать вязкость суспензии твердых углеводородов в масле, обеспечивая тем самым повышение эффективности процесса фильтрования.

Наибольшее распространение получил смешанный растворитель метилэтилкетон (МЭК) – толуол. Иногда применяют смесь ацетона с толуолом. За рубе-

жом широко распространен кетоновый растворитель – смесь МЭК с метилизобутилкетоном (МИБК).

Депарафинизация масел – это низкотемпературный процесс. Для генерации холода в нем используют пропан или аммиак, а на установках глубокой депарафинизации в дополнение к охлаждению пропаном или аммиаком применяют охлаждение этаном.

Принципиальная схема установки такой депарафинизации показана на рис. 4.54.

Сырье (дистиллятный или остаточный рафинат) подогревается в паровом теплообменнике с целью гомогенизации, а затем охлаждается вначале в водяном холодильнике, затем в регенеративном кристаллизаторе Кр-1 и в аммиачном Кр-2. По пути оно смешивается с также предварительно охлажденным растворителем и поступает в барабанный тканевый вакуумный фильтр Ф-1.

В этом фильтре под вакуумом масло просасывается через плотную ткань (бельтинг) и через специальные каналы в валу выходит в емкость Е-2, а твердый осадок срезается скребком с ткани и, смешиваясь с холодным растворителем, поступает в емкость Е-3. Смесь твердого осадка 1-й ступени с растворителем направляется затем во второй вакуум-фильтр, где разделяется на фильтрат 2-й ступени (направляется в емкость Е-5) и более чистый осадок (в емкость Е-6).

Фильтрат 2-й ступени, более богатый парафинами, возвращается на смешение с сырьем для повторной депарафинизации.

Фильтрат же 1-й ступени, отдав свой холод в регенеративных кристаллизаторах Кр-1 и Кр-3, направляется в ректификационные колонны К-1÷К-4, где от него отгоняют сухой и влажный растворитель и в остатке получают депарафинированное масло (*II*).

Осадок 2-й ступени после регенеративного кристаллизатора Кр-5 направляется в колонны К-6÷К-8, где также от него отгоняется растворитель и в остатке получается концентрат твердых парафинов (гач).

Гач на 60–80 % состоит из *н*-алканов, и его в дальнейшем направляют на обезмасливание с целью получения твердого парафина, содержащего примерно 1,5 % масла.

При депарафинизации остаточного рафината также получают депарафинированное масло (*II*), а вместо гача получают петролатум (поток *III*), на 50–65 % состоящий из смеси *н*-алканов и изоалканов C_{35}–C_{55}. В дальнейшем, после обезмасливания, из петролатума получают церезин.

Основные факторы процесса:

- качество сырья;
- состав растворителя;
- кратность и режим разбавления сырья растворителем;
- скорость охлаждения суспензии;
- температура конечного охлаждения (фильтрования).

Основные качественные закономерности процесса представлены на рис. 4.55. Качество сырья влияет на процесс следующим образом:

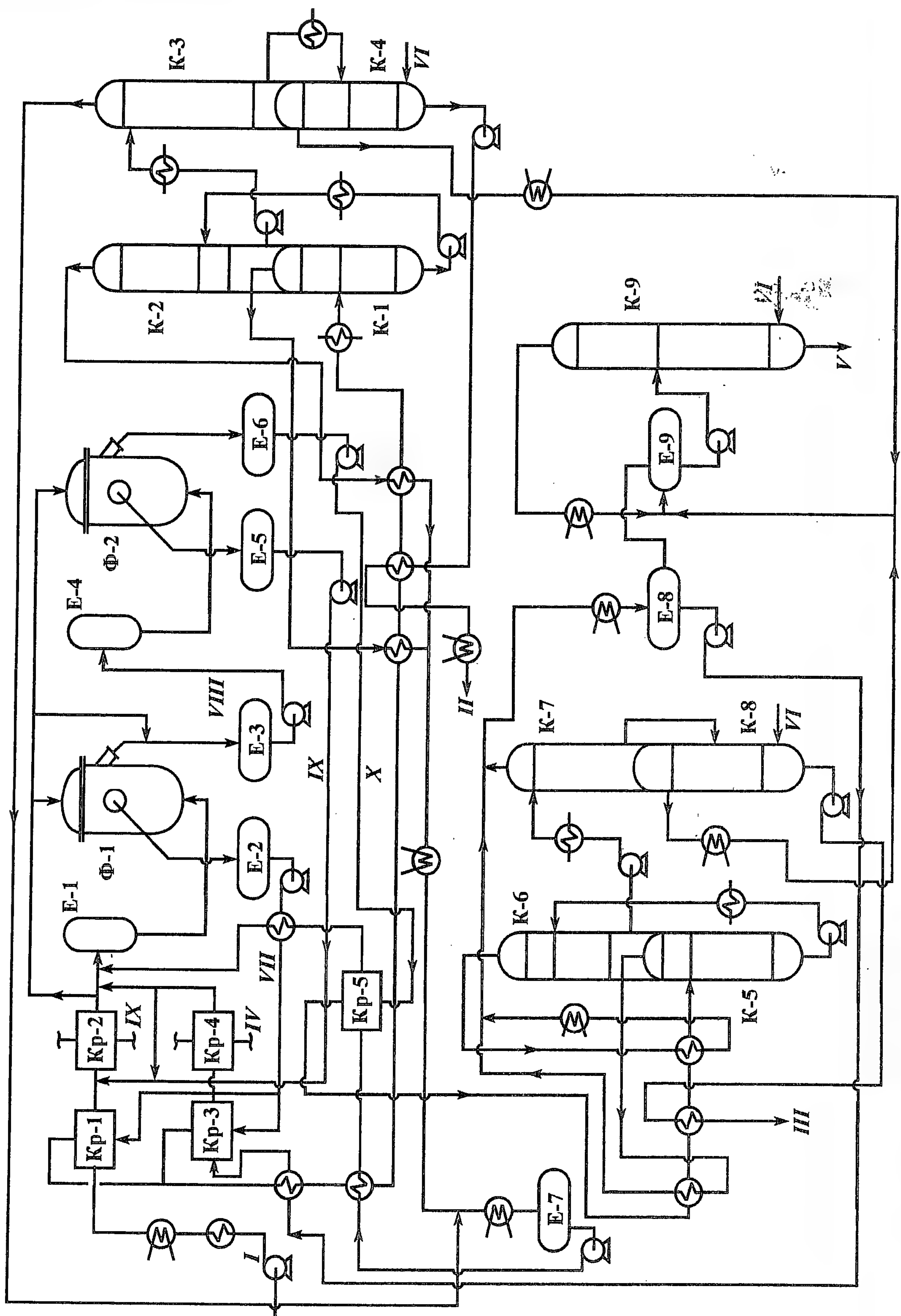


Рис. 4
МЭК-
Кр-1, -
пени; I
Кр-5 –
колонı
выделе
питани
фильтр
и влаж
п о т о
петрол
ступен

Со
ных: ı
толуо.
Кр
нем п
Пр
ние с

Рис. 4.5
очистки
а: *1* – в
б: *1* – в
рованно

Рис. 4.54. Принципиальная схема установки депарафинизации в смешанном растворителе МЭК – толуол:

Кр-1, -3 – кристаллизаторы сырья и охладители растворителя за счет холода фильтрата 1-й ступени; Кр-2, -4 – кристаллизаторы сырья и охладители растворителя за счет охлаждения аммиаком; Кр-5 – кристаллизатор раствора гача; Ф-1, -2 – вакуум-фильтры 1-й и 2-й ступеней; К-1–К-4 – колонны выделения депарафинированного масла из фильтрата 1-й ступени; К-5–К-8 – колонны выделения гача из раствора осадка 2-й ступени; К-9 – колонна осушки растворителя; Е-1 – бачок питания сырьем 1-го фильтра; Е-2, Е-3 – емкости фильтрата и осадка 1-й ступени; Е-4 – бачок фильтра 2-й ступени; Е-5, -6 – емкости фильтрата и осадка 2-й ступени; Е-7–Е-9 – емкости сухого и влажного растворителя;

потоки: *I* – масляный (или остаточный) рафинат; *II* – депарафинированное масло; *III* – гач (или петролатум); *IV* – аммиак; *V* – вода; *VI* – водяной пар; *VII* – фильтрат 1-й ступени; *VIII* – осадок 1-й ступени; *IX* – фильтрат 2-й ступени; *X* – осадок 2-й ступени

- чем выше температура кипения сырья и его вязкость, тем меньше полнота выделения твердых углеводородов, ниже скорость фильтрации и выше температура застывания масла;
- чем выше вязкость сырья и содержание в нем твердых парафинов, тем больше требуется кратность разбавления сырья растворителем;
- чем меньше интервал кипения сырья, тем выше скорость фильтрации, больше выход масла и меньше его остается в гаче.

Состав растворителя принимают оптимальным на основе практических данных: в смеси МЭК – толуол содержание МЭК – 40–60 % (об.), в смеси ацетон – толуол содержание ацетона – 25–40 %.

Кратность разбавления тем больше, чем выше вязкость сырья и содержание в нем парафина.

При депарафинизации остаточного сырья применяют однократное разбавление сырья при температуре термообработки (60 °С). При депарафинизации же

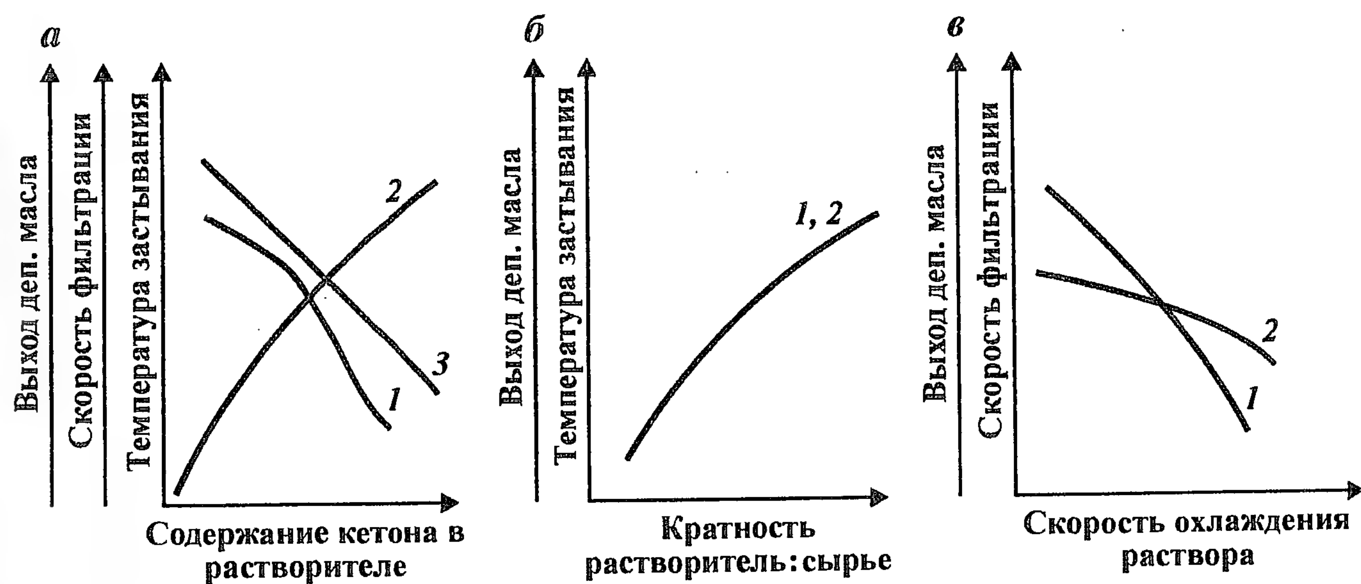


Рис. 4.55. Качественные закономерности процесса депарафинизации рафинатов селективной очистки смесью МЭК – толуол:

а: *1* – выход депарафинированного масла, *2* – скорость фильтрации, *3* – температура застывания; *б*: *1* – выход депарафинированного масла, *2* – температура застывания; *в*: *1* – выход депарафинированного масла, *2* – скорость фильтрации

дистиллятного сырья растворитель подают на разбавление в 3–4 порции (между стадией термообработки и фильтрацией).

Температура конечного охлаждения (фильтрации) должна быть ниже требуемой температуры застывания депарафинированного масла на величину не меньшую, чем величина ТЭД (5–10 °C).

Примерный технологический режим депарафинизации следующий:

Температура фильтрования, °C:	
1-й ступени	От −27 до −35
2-й ступени	От −10 до − 15
Давление в корпусе вакуум-фильтра, кПа	От 1,0 до 1,5
Кратность разбавления сырья растворителем:	
дистиллятное сырье	От 2,8:1 до 4,0:1
остаточное сырье	От 4,0:1 до 4,5:1
Состав растворителя, % (мас.):	
МЭК	60–75
толуол	25–40

Представляют интерес качественные показатели депарафинированного масла (ДМ) и гача (или петролатума), которые представлены в табл. 4.42.

Материальный баланс депарафинизации дистиллятного рафината и остаточного рафината применительно к западносибирскому сырью приведен в табл. 4.43.

Таблица 4.42. Характеристики депарафинированного масла и гача (или петролатума), полученных из дистиллятного и остаточного рафинатов

Показатели	Дистиллятный рафинат		Остаточный рафинат	
	ДМ	гач	ДМ	петролатум
Плотность, кг/м^3	885–887	840–850	890–900	860–865
Вязкость при 100 °C, мм^2/с	6,7–7,8	–	18–23	–
Температура, °C вспышки застывания плавления	 190–200 От −20 до −15 –	 200–210 – 48–53	 220–240 От −20 до −15 –	 235–240 – 55–61
Коксуемость, % (мас.)	0,08–0,10	–	0,30–0,65	–

Таблица 4.43. Материальный баланс процесса депарафинизации дистиллятного и остаточного рафинатов западносибирской нефти

Показатели	Дистиллятный рафинат	Остаточный рафинат
1-я ступень фильтрации		
Взято, %:		
сырье	100	100
растворитель на разбавление	80	155
фильтрат 2-й ступени на разбавление	120	145
растворитель на промывку	100	100
Итого	400	500
Получено, %:		
раствор депарафинированного масла, в том числе:	330	422

Продолжение табл. 4.43

Показатели	Дистиллятный рафинат	Остаточный рафинат
масло (целевой продукт)	80	75
растворитель	250	347
раствор гача (петролатума) 1-й ступени, в том числе:	70	78
гач (петролатум)	30	33
растворитель	40	45
Итого	400	500
2-я ступень фильтрации		
Взято, %:		
раствор гача (петролатума) 1-й ступени	70	78
растворитель на разбавление	60	80
растворитель на промывку	40	60
Итого	170	218
Получено, %:		
раствор гача (петролатума) 2-й ступени, в том числе:	50	73
гач (петролатум)	20	25
растворитель	30	48
фильтрат 2-й ступени, в том числе:	120	145
масло*	10	8
растворитель	110	137
Итого	170	218

* Масло, содержащееся в фильтрате 2-й ступени, из процесса не выводится, циркулируя в составе фильтрата 2-й ступени, подаваемого на разбавление сырья перед 1-й ступенью.

4.8.4. ОБЕЗМАСЛИВАНИЕ ГАЧА (ПЕТРОЛАТУМА)

Процесс обезмасливания является как бы продолжением и часто неотъемлемой частью процесса депарафинизации, в котором используются те же растворители и аналогичный режим фильтрации. Поэтому процесс обезмасливания базируется на тех же теоретических основах, что и процесс депарафинизации. Различия в технологии этих процессов обусловлены разными требованиями к качеству получаемых целевых продуктов.

Идентичность технологических схем этих процессов позволила создать комбинированные установки депарафинизации – обезмасливания, имеющие шифр Г-39/40.

Поскольку и технологические схемы, и применяемые растворители в установках обезмасливания и депарафинизации идентичны, ограничимся лишь кратким описанием установки обезмасливания.

Гач, нагретый и гомогенизированный в теплообменнике, затем охлаждается в водяном холодильнике и смешивается с охлажденным растворителем. После этого он охлаждается в серии кристаллизаторов и поступает в барабанный вакуум-фильтр 1-й ступени, фильтрат из которого после отгонки растворителя в ко-

лоннах регенерации используется как готовый продукт, а осадок 1-й ступени вновь разбавляется холодным растворителем и поступает в фильтр 2-й ступени. Фильтрат 2-й ступени возвращается в охлажденный поток сырья (гача), а осадок 2-й ступени, также после отгонки растворителя в колоннах выводится как готовый парафин.

Максимально полному отделению масла от парафина при обезмасливании способствует соблюдение следующих условий:

- возможно более высокое содержание кетона в растворителе, обеспечивающее оптимальные условия роста кристаллов при достаточно полной растворимости жидких углеводородов;
- максимально допустимое по условиям растворимости твердых углеводородов разбавление сырья растворителем;
- низкие скорости охлаждения сырья на начальной стадии кристаллизации (около 30 °С/ч) с последующим повышением их до 120–150 °С/ч.

В табл. 4.44 приведены условия обезмасливания гачей с целью получения парафинов с содержанием масла 1,5–2,0 %.

Таблица 4.44. Технологический режим обезмасливания гачей с целью получения парафинов с содержанием масла 1,5–2,0 %

Показатели	Гач из рафината средней вязкости	Гач из вязкого рафината
Состав растворителя, % (об.) МЭК толуол	 55–75 45–25	 55–75 45–25
Общая кратность разбавления и промывки сырья растворителем (по массе)	6:1	8:1
Порядок подачи растворителя перед 1-й ступенью фильтрации	Порционно	Порционно
Температура фильтрации, °С: на 1-й ступени на 2-й ступени	 От 0 до –10 От + 5 до –5	 От 0 до –10 От + 5 до –5

Таблица 4.45. Материальный баланс процесса двухступенчатого обезмасливания

Показатели	Гачи		Петролатум
	из рафината средней вязкости	из вязкого рафината	
Взято, %: сырье растворитель	 100 600	 100 800	 100 900
Итого	700	900	1000
Получено, % раствор парафина (церезина), в том числе: парафин (церезин) растворитель	 206 56 150	 285 45 240	 305 35 270

Продолжение табл. 4.45

Показатели	Гачи		Петролатум
	из рафината средней вязкости	из вязкого рафината	
раствор фильтрата обезмасливания, в том числе:	494	615	695
фильтрат	44	55	65
растворитель	450	560	630
Итого	700	900	1000

При получении глубокообезмасленных парафинов с содержанием масла до 0,5 % из гачей по двухступенчатой схеме общая кратность растворитель : сырье увеличивается до (8÷12):1.

Особенностью обезмасливания петролатумов является однократная подача растворителя на разбавление перед 1-й ступенью. Общая кратность растворитель:сырье при этом составляет около 9:1.

Материальный баланс процесса двухступенчатого обезмасливания приведен в табл. 4.45.

4.8.5. ГИДРОДООЧИСТКА МАСЕЛ

Назначение установок гидродоочистки масел – гидрогенизационное облагораживание состава масел после депарафинизации за счет насыщения смолистых веществ водородом (осветление масел) и удаление части сернистых соединений.

Схемы этих установок поэтому подобны схемам установок гидроочистки и отличаются лишь некоторыми конструктивными особенностями, связанными с качеством очищаемой среды (масла).

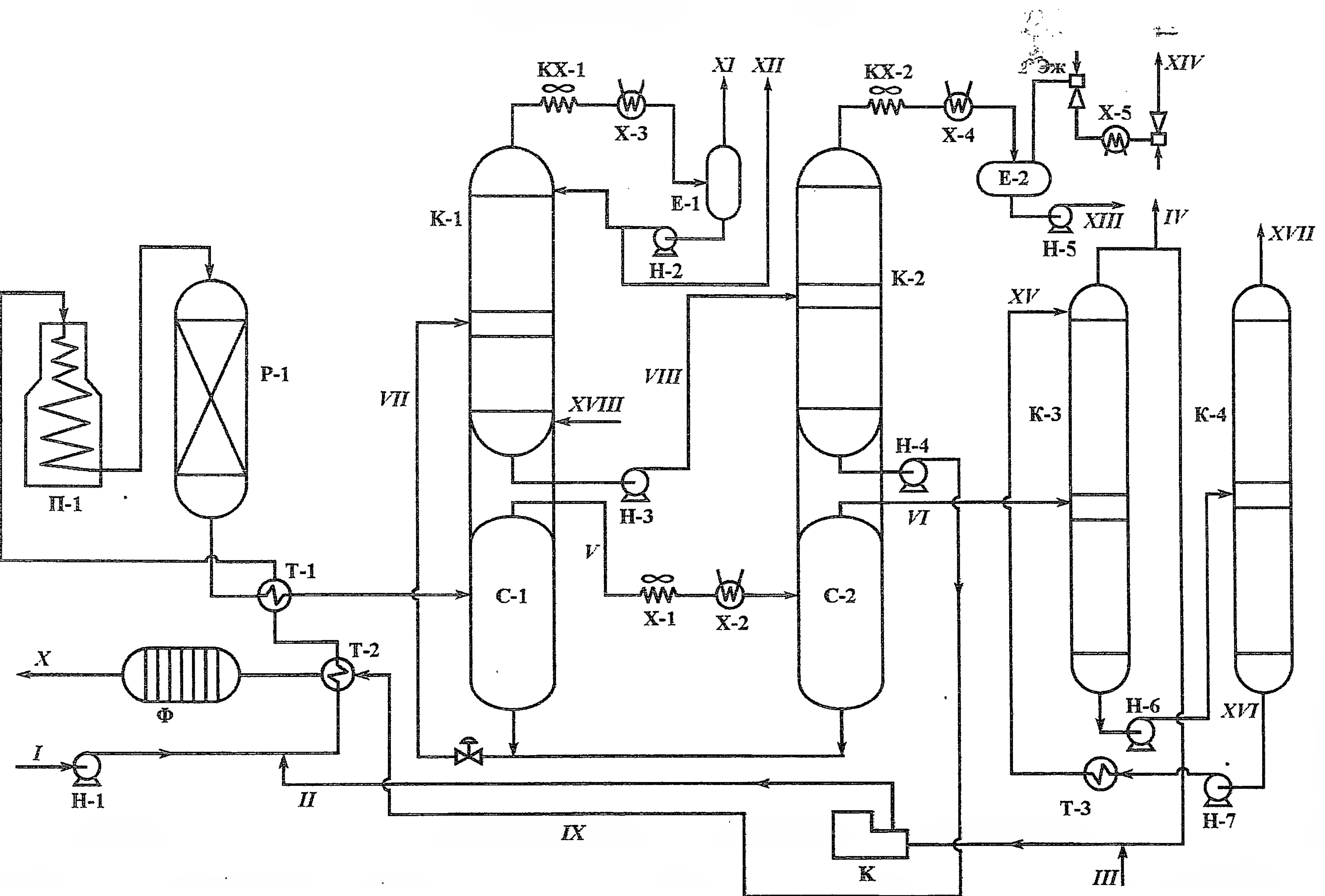
На рис. 4.56 показана такая схема. Она отличается тем, что стабилизация гидрогенизата (*VII*) осуществляется в две ступени: вначале в атмосферной колонне К-1, а затем (*VIII*) в вакуумной колонне К-2. Кроме того, очищенное масло перед уходом с установки проходит фильтр под давлением (Ф), чтобы удалить из масла мелкие механические примеси в виде катализаторской пыли. Во всем остальном технология аналогична процессу обычной гидроочистки.

В качестве катализаторов обычно применяют катализаторы АКМ и АНМ.

ВСГ подается с установок каталитического риформинга.

Ниже приведены некоторые показатели технологического режима процесса доочистки дистиллятного и остаточного масел:

	Дистиллятное масло	Остаточное масло
Температура в реакторе, °С	250–320	300–330
Давление в реакторе, МПа	3,5–4,0	3,5–4,0
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	2–3	1
Кратность циркуляции ВСГ, $нм^3/м^3$	250–300	500–600



КХ-1
Х-3
XI
XII
КХ-2
Х-4
Эж
XIV
Х-5
Е-1
Е-2
К-1
Н-2
Н-5
XIII
IV
XVII
К-2
XV
П-1
Р-1
VII
VIII
XVIII
К-3
К-4
Н-4
Н-3
VI
V
Т-1
С-1
Х-1
Х-2
С-2
X
Т-2
Ф
Н-6
XVI
I
Н-1
II
IX
Т-3
Н-7
К
III

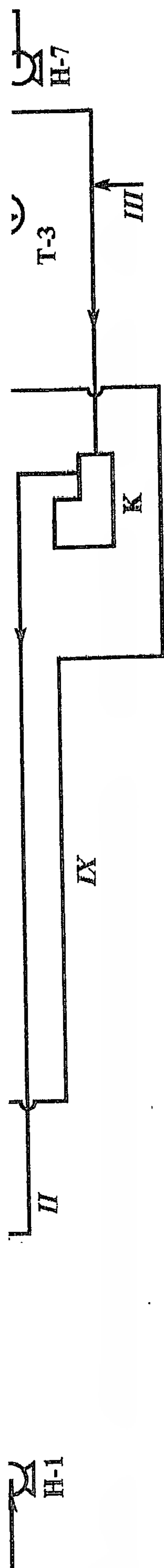


Рис. 4.56. Принципиальная схема установки гидроочистки масел:
П-1 – трубчатая печь; Р-1 – реактор; С-1, -2 – горячий и холодный СВД; К-1, -2 – атмосферная и вакуумная колонны; К-3, -4 – колонны абсорбции и десорбции сероводорода; Ф – фильтр масла; остальные обозначения – см. рис. 4.41;
потоки: *I* – масло; *II*, *III*, *IV* – циркулирующий, свежий и отдуваемый ВСГ; *V* – паровая фаза горячего сепаратора; *VI* – ВСГ на очистку; *VII* – жидкие фазы из С-1, -2 в колонну К-1; *VIII* – остаток К-1 в вакуумную колонну; *IX* – гидроочищенное масло на тонкую очистку; *X* – готовое масло; *XI* – углеводородный газ; *XII* – атмосферный отгон; *XIII* – вакуумный отгон; *XIV* – неконденсируемые газы; *XV* – регенерированный раствор МЭА; *XVI* – насыщенный раствор МЭА; *XVII* – сероводород; *XVIII* – водяной пар

Материальный баланс этих процессов приведен в табл. 4.46.

Таблица 4.46. Материальный баланс процесса гидродоочистки масел

Показатели	Дистиллятное масло		Остаточное масло	
	%	тыс. т/год	%	тыс. т/год
Взято:				
депарафинированное масло	99,48	195	97,4	150
ВСГ	1,52	3	2,6	4
Итого	100	198	100	154
Получено:				
очищенный продукт	96,41	190,9	95,72	147,4
отгон (атмосферный и вакуумный)	1,52	3,0	2,01	3,1
углеводородный газ	1,77	3,5	1,82	2,8
сероводород	0,30	0,6	0,45	0,7
Итого	100	198	100	154

4.8.6. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЕЛ

Альтернативные технологии получения масел основаны на гидрогенизационном принципе. Можно назвать три альтернативных процесса: гидрокрекинг, гидроочистка и гидрокаталитическая депарафинизация.

Гидрокрекинг с целью получения масел был рассмотрен в этой главе ранее (см. раздел 4.5), одновременно с рассмотрением гидрокрекинга топлив, и поэтому здесь мы на нем останавливаться не будем.

Гидроочистка масел также была рассмотрена выше (см. раздел 4.8.5) как завершающий этап технологии получения масел.

Гидрокаталитическая депарафинизация – это процесс селективного гидрирования *н*-алканов в изомеры с целью существенного снижения температуры застывания нефтяных дистиллятов, в частности масел.

Снижение температуры застывания осуществляется путем селективной гидрогенизационной деструкции (гидрокрекинга) и гидроизомеризации высокозастывающих парафиновых углеводородов на специально разработанных катализаторах.

Таблица 4.47. Свойства сырья и целевой продукции и выход продуктов процесса гидрокаталитической депарафинизации

Показатели	Масло				Маловязкий масляный дистиллят	
	трансформаторное		низкозастывающее			
	сырье	продукт	сырье	продукт	сырье	продукт
Фракционный состав, °C:						
5 %	280	280	302	302	312	312
50 %	346	346	377	377	381	381
95 %	397	397	460	460	421	421
Вязкость при 100 °C, мм²/с	2,2	2,5	4,3	4,4	2,7	2,9
Температура, °C:						
застывания	+12,8	–51	–	–	+15,6	–20,5
помутнения	–	–	–40	–79	–	–
Выход, %:						
C_1+C_2	–	0,1	–	0,1	–	0,1
C_3+C_4	–	21,4	–	0,8	–	8,8
C_5 – НК сырья	–	16,3	–	0,8	–	8,1
фракция выше НК сырья	–	62,3	–	98,4	–	83,0

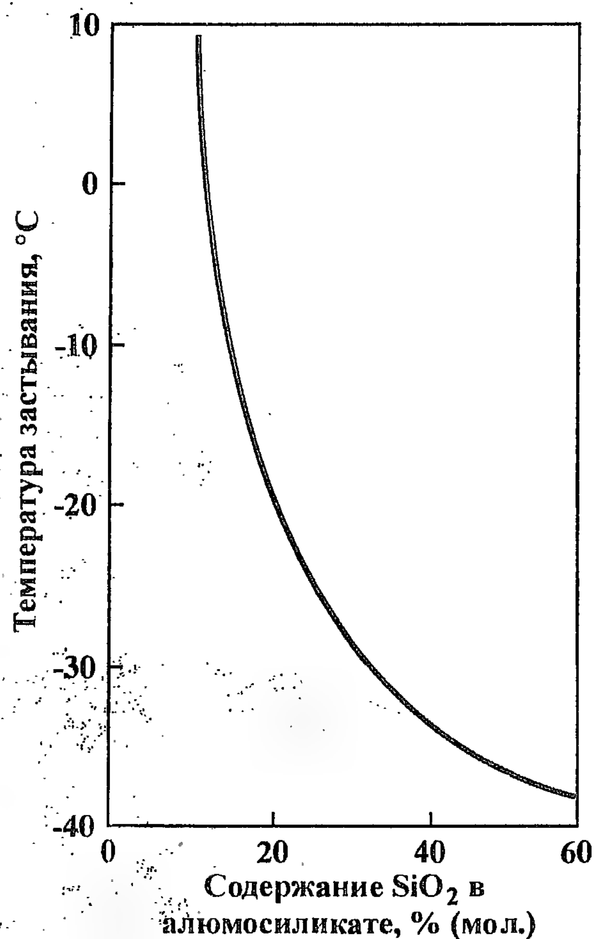


Рис. 4.57. Влияние состава носителя катализатора на глубину каталитической депарафинизации рафината селективной очистки

Процесс тормозится присутствием в зоне реакции ароматических углеводородов, поэтому оптимальные результаты получаются при предварительном снижении их содержания путем селективной или гидрогенизационной очистки. Уменьшение содержания ароматических углеводородов позволяет снизить температуру процесса и повысить объемную скорость подачи сырья.

Сырьем процесса являются газойли, топливные (дизельные, печные) и маловязкие масляные фракции. Целевая фракция – низкозастывающие газойли, топлива и масла. Побочная продукция – углеводородные газы и жидкие бензиновые фракции. Свойства сырья и целевой продукции процесса гидрокаталитической депарафинизации приведены в табл. 4.47.

Применяются катализаторы, содержащие 0,5–2,0 % платины или палладия. Носителями являются оксид алюминия или кристаллические алюмосиликаты с размером пор $4 \cdot 10^{-10}$ м. Такая структура

носителя обеспечивает избирательную адсорбцию и превращение нормальных и малоразветвленных парафиновых углеводородов. Депарафинизация углубляется при увеличении содержания SiO_2 в алюмосиликате (рис. 4.57). От состава и структуры носителя катализатора в значительной мере зависит соотношение реакций крекинга и изомеризации.

Технологическая схема процесса гидрокаталитической депарафинизации практически аналогична схеме процесса гидроочистки. Основные аппараты установки: печь (или печи), реактор, газожидкостные сепараторы высокого и низкого давления, стабилизационная колонна. Имеется узел очистки ВСГ от сероводорода, хотя вследствие малой обессеривающей способности катализаторов процесса образование сероводорода незначительно.

Технологический режим процесса:

Температура, °C	360–420
Давление, МПа	4–8
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	0,5–4,0

4.8.7. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА МАСЕЛ

Базовые масла кроме гидродоочистки подвергают дополнительным очисткам – адсорбционной, контактной, кислотно-контактной и кислотно-щелочной.

4.8.7.1. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА

Процесс основан на избирательном выделении полярных компонентов сырья (смол, гетероорганических и полициклических ароматических соединений) на активной поверхности адсорбента, в качестве которого используют молотый синтетический алюмосиликат. Сырье процесса – дистиллятные масла. При их очистке получают два рафината:

- рафинат-1 – основной очищенный продукт (87–89 % от сырья процесса);
- рафинат-2 – десорбированный с адсорбента ароматизированный концентрат (6–8 % от сырья), который частично вместе с остающимися в порах адсорбента смолами (около 5 %) выжигается при окислительной регенерации.

Из рафината-1 получают трансформаторные и гидравлические масла, а из рафината-2 – наполнителя каучуков и мягчители резин.

В табл. 4.48. приводятся данные по сырью и двум рафинатам.

По технологической схеме такая установка идентична установке крекинга 43-102. Очищаемое сырье с температурой 35–40 °C смешивается с растворителем (бензин "калоша") и поступает вниз адсорбера, где сплошным слоем движется вниз адсорбент. Сверху адсорбера очищенное сырье (рафинат-1) идет на отгонку растворителя, а адсорбент ссыпается в регенератор, где нагретым до 70–90 °C растворителем с него вытесняется рафинат-2, идущий также на отгонку растворителя. Регенерированный адсорбент затем перетекает в осушитель, где при темпе-

Таблица 4.48. Характеристики сырья и целевых продуктов процесса адсорбционной очистки

Показатели	Сырье	Рафинаты	
		рафинат-1	рафинат-2
Плотность при 20 °С, кг/м^3	890–950	875–890	900–920
Вязкость, мм^2/с: при 20 °С при 50 °С	 20–30 7,8–9,0	 18–24 7,5–8,3	 30–34 8,2–9,2
Температура вспышки в открытом тигле, °С	145–150	145–150	145–150
Показатель преломления при 20 °С	1,4950–1,4990	1,4840–1,4980	1,4990–1,5080
Пределы выкипания, °С: начало конец	 280–285 420–425	 285–290 410–420	 285–295 415–425

ратуре 130–150 °С с него удаляются все летучие вещества, после чего он пневмоподъемником поднимается в блок регенерации. Регенерация идет при температуре 620–650 °С, после чего адсорбент охлаждается до 35–40 °С и вторым пневмоподъемником перемещается в адсорбер. Некоторые характеристики процесса:

Разбавление сырья растворителем .... (0,5÷1,0):1
Кратность адсорбент: сырье (мас.) .... (0,5÷1,0):1
Скорость восходящего потока сырья в адсорбере, м/ч 1,5–2,5

4.8.7.2. КОНТАКТНАЯ ДООЧИСТКА

Назначение процесса – улучшить цвет и повысить стабильность масла при хранении.

Из масла удаляют остатки смолистых и полициклических углеводородов путем контакта (смешения) его с тонкодисперсным природным адсорбентом – отбеливающими землями (глина и опоки), характеристики которых приведены в табл. 4.49.

Таблица 4.49. Характеристики отбеливающих земель

Отбеливающие земли	Химический состав, %				Плотность, кг/м^3		Пористость, %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3+FeO	Коллоид SiO_3	насыпная	истинная	
Опоки							
Зикеевская	84,1	8,2	3,2	17,7	440	2350	81,4
Балашеевская	82,0	9,2	3,0	–	460	2300	80,1
Саринская	76,1	10,3	4,1	12,0	520	2370	47,9
Курьинская	81,8	7,7	1,8	19,4	336	2560	86,9
Глины							
Гумбрин	61,0	14,8	2,9	–	750	2200	66,0
Никополь-марганцевая	56,6	20,5	8,5	–	854	2630	68,0
Трошковская	51,9	34,5	0,9	–	890	2610	69,0

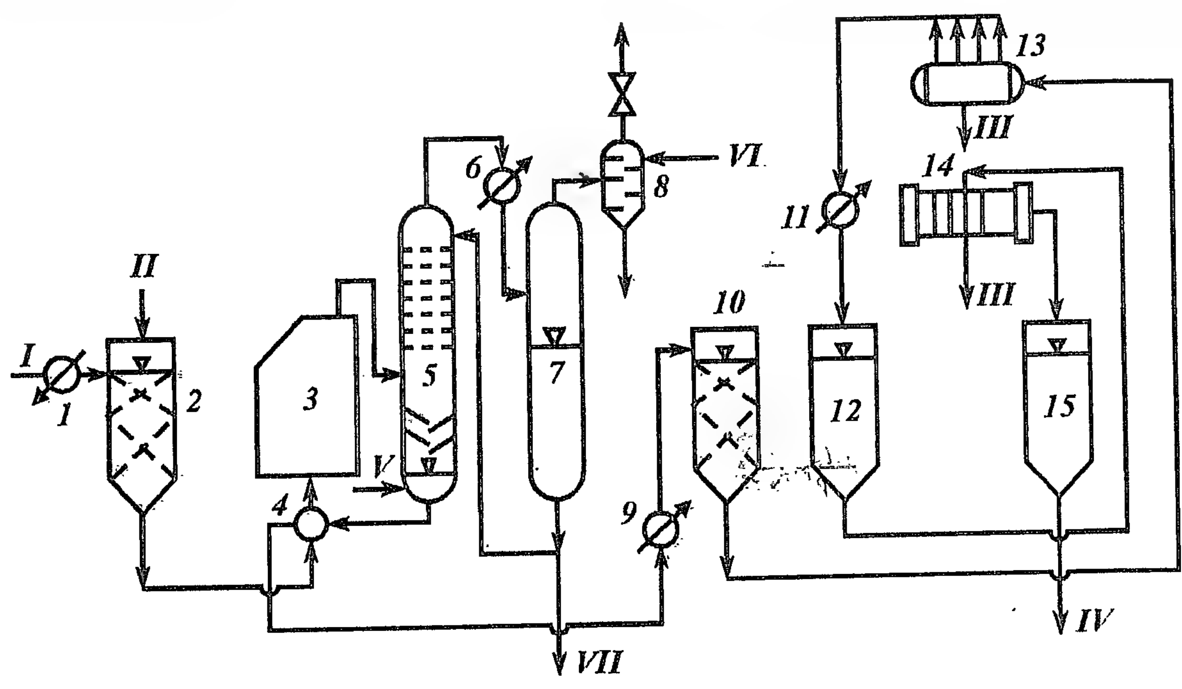


Рис. 4.58. Принципиальная схема установки контактной доочистки масла:
1, *4*, *6*, *9*, *11* – теплообменно-холодильная аппаратура; *2* – холодный смеситель; *3* – печь; *5* – отгонная колонна; *7*, *12*, *15* – приемники; *8* – конденсатор смешения; *10* – горячий смеситель; *13* – дисковый фильтр; *14* – рамный фильтр;
п о т о к и: *I* – сырье; *II* – свежая отбеливающая земля; *III* – отработанная земля; *IV* – очищенное масло; *V* – водяной пар; *VI* – вода; *VII* – отгон в приемник

На рис. 4.58 приведена принципиальная схема установки контактной доочистки масла, которая имеет две секции – нагревательно-контактную и фильтровальную.

Сырье – депарафинированное масло через паровой подогреватель *1* подается в холодный смеситель *2*. В смесителе, оборудованном турбомешалкой, масло смешивается с молотой отбеливающей землей (глиной), подаваемой шнековым дозатором. Из смесителя суспензия направляется через теплообменник *4* в змеевик печи *3* и далее – в отгонную колонну *5*. Вниз колонны 5 подается острый водяной пар, отходящая сверху колонны смесь паров через конденсатор *6* поступает в приемник *7*. Водяной пар сверху колонны конденсируется в конденсаторе смешения *8*.

Из колонны *5* суспензия масла с отбеливающей землей через теплообменник *4* и холодильник *9* подается в горячий смеситель *10*, а затем – на фильтрацию на дисковые *13* и рамные *14* фильтры.

Технологический режим очистки следующий:

Температура суспензии, °С:	
в холодном смесителе	70–80
на выходе из змеевика печи	130–220
Температура фильтрования, °С:	
на дисковых фильтрах	130–170
на рамных фильтрах	70–110
Давление, МПа	
на дисковых фильтрах	0,4
на рамных фильтрах	0,35

Расход отбеливающей земли, % на масло 2–10*
Выход доочищенного масла, % 96–98
Общее количество отгона, % на доочищенное масло 0,5–1,0

* Зависит от качества масла.

В табл. 4.50 для сравнения приводятся характеристики дистиллятного и остаточного масел до и после контактной доочистки.

Таблица 4.50. Сравнительные характеристики дистиллятного и остаточного масел до и после доочистки

Показатели	Дистиллятное масло		Остаточное масло	
	исходное	после доочистки	исходное	после доочистки
Плотность при 20 °С, кг/м³	885	889	895	898
Вязкость при 100 °С, мм²/с	8,0	8,3	20,5	20,4
Индекс вязкости	85	86	87	87
Температура вспышки, °С	195	205	225	230
Содержание серы, %	0,9	0,88	1,1	1,0
Цвет по ЦНТ	7	4,5	8	6

4.8.7.3. КИСЛОТНО-КОНТАКТНАЯ И КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНАЯ ОЧИСТКА

Этот процесс применяется для очистки масляных фракций уникальных малосернистых беспарафинистых нефтей (бакинских, эмбенских), а также для выработки белых масел.

Под воздействием серной кислоты в сырье протекают реакции окисления и полимеризации асфальтосмолистых веществ и сульфирования части ароматических и нафтеновых углеводородов.

Применяются: 92–98%-я серная кислота; 3–10%-й раствор едкого натра при кислотно-щелочной очистке и отбеливающая земля при кислотно-контактной.

Процесс сернокислотной очистки может быть как периодическим, так и непрерывным.

Периодическая очистка осуществляется в цилиндрической мешалке с коническим днищем объемом 25–250 м³. Перемешивание осуществляется воздухом. Мешалка оборудована паровой рубашкой в конусной части.

Установка для непрерывной сернокислотной очистки имеет в своем составе смесители, дозирующие насосы для кислоты, центрифуги для отделения кислого гудрона. Недостаток процесса – сложность оборудования, малая производительность центрифуг.

Расход кислоты составляет от 3 до 50 % на сырье. Расход кислоты (в % на сырье) при периодической сернокислотной очистке разных видов сырья:

Дистиллятные масла 3–10
Остаточные масла 15–20
Белые масла .... До 40–50

4.9. ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЕПРОДУКТОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Технология производства трех из десяти таких нефтепродуктов уже была рассмотрена в этой главе ранее. Это получение жидкого парафина (раздел 4.6.6), нефтяного кокса (раздел 4.4.2), а также производство твердого парафина и церезина (раздел 4.8.3). Ниже рассмотрены технологические процессы получения остальных нефтепродуктов специального назначения.

4.9.1. ПРОИЗВОДСТВО БИТУМОВ

Существует три способа получения нефтяных битумов:

1) концентрирование нефтяных остатков перегонкой их в вакууме (остаточные битумы);
2) окисление кислородом воздуха тяжелых нефтяных остатков – гудронов, полугудронов, крекинг-остатков, масляных экстрактов;
3) компаундирование продуктов, полученных первыми двумя способами.

Рассмотрим эти способы последовательно.

1. Остаточные битумы вырабатывают из мазутов с высокой концентрацией асфальтосмолистых веществ вакуумной перегонкой как остаток этой перегонки. Поскольку вакуумная перегонка мазута была рассмотрена ранее (см. раздел 4.1), то на ней как способе получения битума мы останавливаться не будем. Заметим лишь, что для оценки выхода из нефти битума с пенетрацией, равной 100 (в 0,1 мм), можно воспользоваться следующими эмпирическими зависимостями:

$$G = 4{,}9C_к$$

или

$$G = V + 667/(\rho - 1{,}020),$$

где G – массовый выход битума на нефть; $C_к$ – коксуемость нефти по Конрадсону, %; V – выход остатка перегонки нефти, % (об.); ρ – плотность остатка, кг/м^3.

2. При окислении гудронов или остаточных битумов кислородом воздуха лучшие сорта битумов получают из остатков высокосмолистых малопарафинистых нефтей, содержащих многокольчатые нафтеноароматические углеводороды. При окислении же остатков парафинистых ароматизированных смолистых нефтей образуется повышенное количество асфальтенов и карбенов, и битум становится более хрупким.

Присутствие серы и ее соединений в сырье улучшает качество окисленных битумов.

Основными параметрами процесса окисления являются температура, расход воздуха и давление.

Температура. Чем выше температура, тем быстрее протекает процесс окисления, но при слишком высокой температуре ускоряется образование карбенов и карбоидов. Обычно температуру окисления поддерживают на уровне 250–280 °С для остатков из высокосмолистых асфальтовых и смешанных нефтей и на уровне 270–290 °С для остатков парафинистых нефтей.

Расход воздуха. Чем он больше, тем меньше требуется времени на окислении. При чрезмерно большом расходе воздуха температура в окислительной колонне может возрасти выше допустимой. Поэтому расход воздуха является основным регулирующим параметром для поддержания нужной температуры. Общий расход воздуха зависит от химического состава сырья и качества получаемого битума и составляет от 50 до 400 $м^3$/т битума.

Давление в зоне реакции при его повышении интенсифицирует процесс, и качество окисленного битума улучшается. В частности, повышается пенетрация битума при неизменной температуре размягчения. Обычно давление колеблется от 0,3 до 0,8 МПа. При окисление под давлением можно использовать сырье с малым содержанием масел и получать битумы с достаточно высокими растяжимостью, пенетрацией и интервалом пластичности.

Принципиальная схема получения окисленного битума показана на рис. 4.59.

Сырье *I* (гудрон) насосом *7* подается через теплообменник *6* и змеевик трубчатой печи *5* в реакционное пространство окислительной колонны *1*. В нижнюю

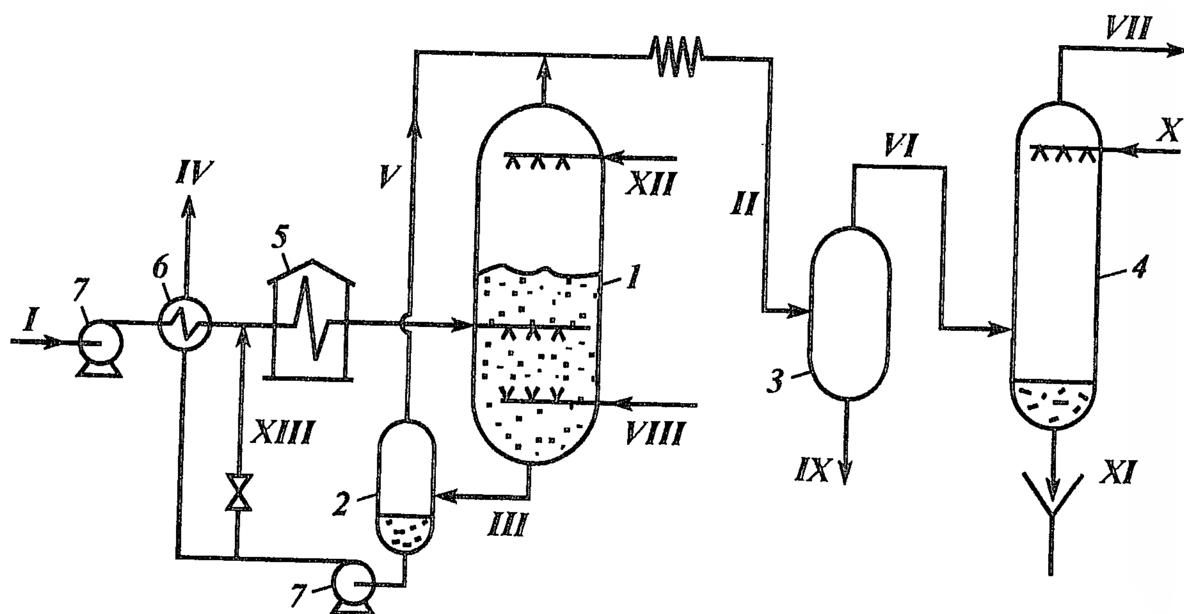


Рис. 4.59. Принципиальная схема установки получения окисленных битумов:
1 – окислительная колонна; *2* – отпарная колонна (промежуточный сепаратор); *3* – сборник соляра (сепаратор); *4* – скруббер; *5* – печь; *6* – теплообменник; *7* – насосы;
потоки: *I* – гудрон; *II* – легкие продукты окисления с отработанным воздухом; *III* – битум на отпарку; *IV* – готовый битум; *V* – пары стабилизации битума; *VI* – отработанный воздух; *VII* – очищенный отработанный воздух; *VIII* – свежий воздух; *IX* – соляр; *X* – вода; *XI* – загрязненная нефтепродуктом вода; *XII* – водяной пар; *XIII* – рециркулят

часть этой колонны воздушным компрессором нагнетается сжатый воздух *VII*. Окисленный битум *III* снизу колонны перетекает в промежуточный сепаратор 2, откуда забирается насосом. Этим же насосом бóльшая часть продукта подается на циркуляцию в линию сырья после теплообменника *6*, а балансовое количество, пройдя теплообменник *6*, поступает в емкость или на розлив. Меняя расход циркулирующего продукта, можно достигать различной глубины окисления и получать битумы разных марок.

Газообразные продукты окисления по выходе сверху колонны *1* и промежуточного сепаратора *2* отводятся в конденсатор-холодильник. Газожидкостная смесь разделяется в сепараторе *3*, снизу которого побочный продукт – соляр *IX* откачивается в приемник. Газы, выходящие из сепаратора *3*, используют как топливо в трубчатой печи либо через конденсатор смешения *4* и вытяжную трубу выбрасывают в атмосферу *VII*. На многих битумных установках эти газы сжигают во вспомогательной печи дожига.

Технологический режим процесса следующий:

Температура, °С:	
сырья на выходе из печи	180–250
в окислительной колонне, не выше	290
битума на выходе из холодильника	170–200
налива битума в цистерны	170–180
Давление в окислительной колонне, МПа	0,3–0,8
Расход воздуха, м^3/т битума	50–400
Тепловой эффект процесса, кДж/кг битума	168–502
Содержание кислорода в газообразных продуктах окисления, %	3–11
Отношение рециркулят : сырье	6:1

Основным аппаратом является окислительная колонна диаметром 3400 мм и высотой 21 500 мм.

3. Наконец, третий способ получения битумов – это компаундирование. Способ этот является завершающей стадией получения битумов и использует в качестве компонентов как битумы, полученные в виде остатков вакуумной перегонки, так и окисленные битумы. Кроме того, одними из важных компонентов компаундов являются экстракты селективной очистки дистиллятных масел и деасфальтизаты, так как, являясь концентратом полициклической многокольчатой ароматики, они придают битуму эластичность и хорошую растяжимость.

В качестве примера такой комплексной схемы получения битума на рис. 4.60 показаны блоки окисления гудрона и асфальта деасфальтизации и компаундирования окисленных битумов с экстрактом селективной очистки и поверхностно-активными веществами.

Окислению подвергают гудрон *I* и асфальт *II*. Они нагреваются в печах П-1 и П-2. Из емкостей Е-1 и Е-2 нагретый гудрон и асфальт подаются в смесители М-1, М-2, М-3, М-4, где смешиваются с воздухом (воздух подается воздуходувкой В), и поступают в трубчатые реакторы окисления Р-1, Р-2, Р-3 и Р-4, после чего направляются в испарительные колонны К-1 и К-2. В этих колоннах отгоняется вся парогазовая смесь от жидкой, которая затем разделяется в колонне К-3 на

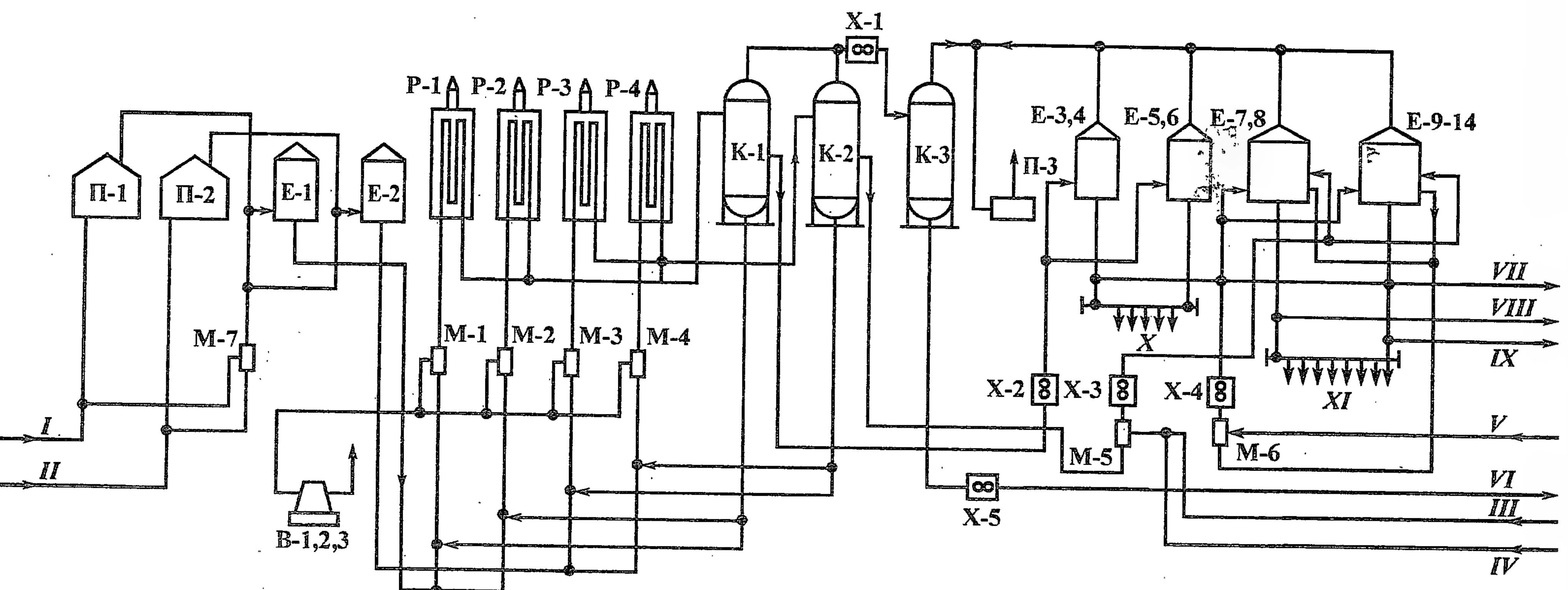


Рис. 4.60. Схема комбинированной установки производства компаундированных битумов:
П-1, -2 – печи; К-1, -2 – испарительные колонны; К-3 – разделительная колонна; М-1–М-6 – смесители; В – воздуходувка; Р-1–Р-4 – реакторы окисления; Х-1–Х-5 – холодильники; Е-1–Е-14 – емкости;
п о т о к и: *I* – гудрон; *II* – асфальт; *III* – экстракт; *IV* – ПАВ; *V* – фракция 160–300 °С; *VI* – отгон; *VII–IX* – налив в автобитумовозы битумов (строительного, дорожного вязкого и дорожного жидкого); *X* – налив строительного битума в крафт-мешки и автобитумовозы; *XI* – налив дорожного битума в железнодорожные цистерны

газы окисления (дожигаются в печи П-2) и легкую углеводородную фракцию (отгон) *VI*. Окисленный битум частью рециркулирует в исходное сырье, а балансовое количество окисленного гудрона идет в парк. Окисленный асфальт по пути смешивается в М-5 с экстрактом деасфальтизата *III* и поверхностно-активными веществами *IV* и поступает в емкости Е-7÷Е-14 парка. В этих же емкостях предусмотрено получение жидких (медленно густеющих) битумов циркуляцией битума из емкостей Е-7÷Е-14 через смеситель М-6, куда подается разжижителем фракция 160–300 °С (*V*). Из парка (емкости Е-3÷Е-14) производится налив битумов в битумовозы – строительного (*VII*), дорожного вязкого (*VIII*) и дорожного жидкого (*IX*) – и в другие транспортные средства (*X* и *XI*).

Технологический режим такой установки:

Температура, °С:
- сырья на входе в установку 100–120
- окисления в Р-1÷Р-4 260
- битума после Х-2, Х-3, Х-4 170

Давление, МПа:
- воздуха на входе в смесители 0,9
- смеси на входе в Р-1÷Р-4 0,8

Расход воздуха, $м^3/м^3$ продукта 100–150

Отношение рециркулят : сырье 6:1

Мощность установок производства битума – от 120 до 500 тыс. т/год. Материальный баланс подобной установки переработки смешанного сырья приведен в табл. 4.51.

Таблица 4.51. Материальный баланс установки переработки смешанного сырья

Показатели	%
Взято:	
гудрон	23,7
асфальт деасфальтизации гудрона	39,7
экстрат селективной очистки масел	32,9
поверхностно-активные вещества	3,7
Итого	100,0
Получено:	
битумы дорожные, в том числе:	73,5
БНДп 200/300, БНДп 130/200	15,0
БНДп 90/130	15,0
БНДп 60/90	28,5
БНДп 40/60	15,0
Битумы строительные, в том числе:	22,4
БН-IV	11,2
БН-V	11,2
отгон	1,3
газы окисления	2,8
Итого	100,0

4.9.2. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Как уже упоминалось в разделе 4.8.3, существует три способа получения технического углерода: печной, канальный и термический. Наибольшее распространение получил первый из них.

Основная особенность **печного метода** – высокая температура процесса и очень малое время реакции (сотые доли секунды). Сырьем для получения технического углерода этим способом служат высокоароматизированный газойль каталитического крекинга (фракция 360–420 °С) и природный газ.

На рис. 4.61 схематически показана ретортная печь для получения технического углерода и ее обвязка.

Сверху печи подается природный газ с воздухом для поддержания горения, а сбоку через ряд щелей (фурм) поступает в качестве сырья тяжелый газойль (тГ) и природный газ (ПГ); через эти же фурмы подается воздух. В малом ретортном пространстве печи развивается температура до 2000 °С, и через доли секунды реакционная смесь с образовавшимся техническим углеродом выходит из ретортного пространства в нижний горизонтальный канал, куда для мгновенного прекращения реакции подается холодный закалочный воздух (ЗВ). Пройдя горизонтальный участок, газы, несущие технический углерод, поступают в вертикальный поверхностный холодильник, охлаждаемый водой, и затем подаются в электрофильтр, где оседает основная масса произведенного технического углерода. Уловленный технический углерод далее идет в гранулятор (Гр), куда подается также присадка (Пр). После гранулятора технических углерод идет на затаривание в бумажные мешки.

Технический углерод обладает высокой реакционной способностью, и сразу же по выходе из реактора окисляется.

Выход его, в зависимости от вида сырья и метода получения, составляет 40–60 % на сырье.

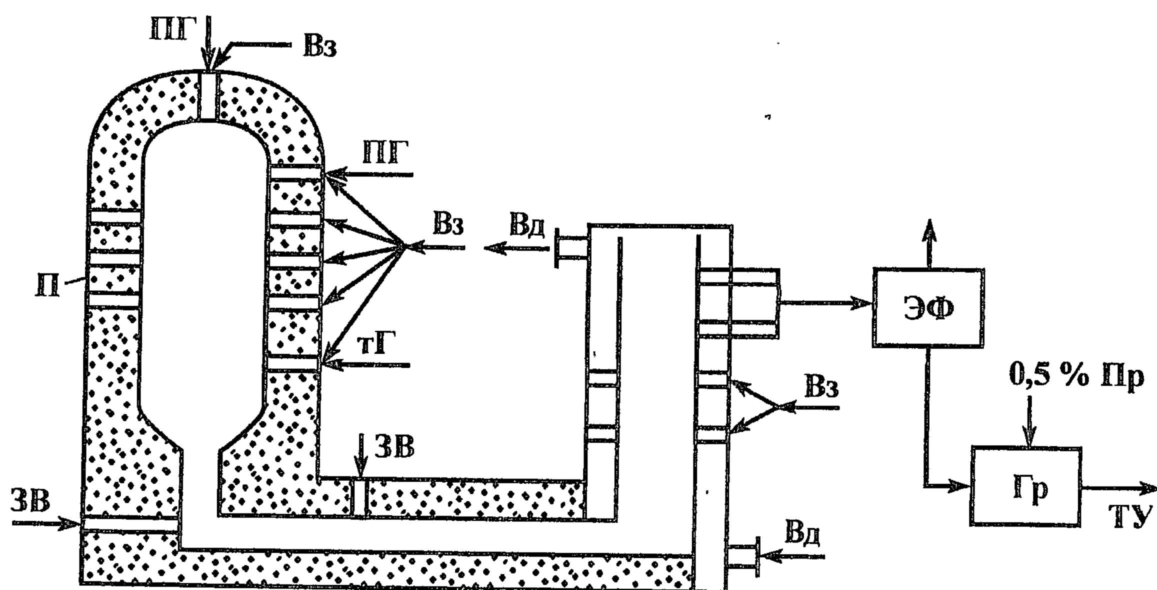


Рис. 4.61. Схема печной установки для получения технического углерода:
П – печь; ЭФ – электрофильтр; Гр – гранулятор; ТУ – технический углерод; ПГ – природный газ; тГ – тяжелый газойль; Вз – воздух; ЗВ – закалочная вода; Вд – вода охлаждающая; Пр – присадка

Таблица 4.52. Исходные фракции и сырье для производства технического углерода

Показатели	Исходные фракции				Сырье для производства технического углерода					
	фракция 270–440 °С замедленного коксования	газойли каталитического крекинга (фракция 270–420 °С)		экстракт селективной очистки масел*	полученное экстракционной обработкой газойлей			полученное термическим крекингом (термогазойль)		
		сернистые	мало-сернистые		из фракции 270–440 °С замедленного коксования	из фракции 270–420 °С каталитического крекинга		сернистое	мало-сернистое	гидроочищенное
						сернистой	мало-сернистой			
Плотность ρ_4^{20}	0,9030	0,9432	0,9170	0,9900	1,0024	1,0075	1,0053	0,9930	0,9900	0,9940
Вязкость, сСт:										
при 100 °С	2,7	–	–	–	3,5	–	–	–	–	–
при 50 °С	–	–	–	59,9	–	5,5	6,68	9,86	15,00	11,4
Содержание ароматических соединений, % (мас.)	38,5	84,5	49,0	76,4	80,1	81,6	78,6	75,5	77,1	79,7
в том числе тяжелых	20,2	47,4	32,4	41,9	54,8	64,8	67,4	57,0	65,1	52,1
Коэффициент ароматизированности	–	–	–	150	165	–	–	136	148	147
Коксуемость, % (мас.)	0,06	0,12	0,15	1,47	0,94	1,50	0,92	0,84	0,80	0,35
Содержание серы, % (мас.)	0,64	2,46	0,18	3,87	1,42	3,30	0,45	2,64	1,65	1,86

* Может использоваться как компонент сырья для производства технического углерода без дополнительной обработки.

Несколько меньшее распространение получил **канальный способ** производства технического углерода. Он заключается в осаждении сажи (технического углерода) из диффузионного пламени сжигания природного газа на холодную поверхность. Газ сжигают при недостатке воздуха, поступающего через длинные маточники со щелями, в таких же длинных камерах, на стенках которых осаждается технический углерод.

Свойства получаемого продукта определяются прежде всего составом сырья и способом его получения. Так, при возрастании числа ароматических колец и содержания углерода в циклических структурах увеличивается выход сажи и улучшается ее качество. Ее дисперсность зависит от температуры процесса: с повышением температуры выход технического углерода снижается. Значительное влияние оказывает на технические свойства продукта и содержание серы.

Представляют интерес данные о том, как из исходных фракций нефти, идущих на производство технического углерода, путем их обработки получают сырье этого продукта: экстракцией фракции 270–440 °С замедленного коксования и фракции 270–420 °С каталитического крекинга, а также термокрекингом газойля. Такие данные приведены в табл. 4.52.

Как известно, производится много марок технического углерода. В табл. 4.53 приводятся характеристики некоторых из них.

Таблица 4.53. Характеристики некоторых марок технического углерода

Марка технического углерода*	Средний размер частиц, Å	Удельная поверхность, м^2/г	Масляное число, см^3/г	pH водной суспензии
ТГ-10	2900	12	0,2	9
ПМ-15	1900	16	1,0	9
ПМ-30В	1000	26	1,25	9
ПГМ-33	900	34	0,7	9
ПМ-75	410	77	1,0	8
ПМ-100	320	100	1,0	8
ПМ-100В	320	100	1,15	8
ДГ-100	320	100	0,9	2,5

* ТГ– турбулентное пламя, газовое сырье; ПМ – печной, масляное сырье; ПГМ – печной, газовое и масляное сырье; ДГ – диффузионное пламя, газовое сырье; В (после цифры) – высокая структурность технического углерода.

4.9.3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

Производство большинства смазок состоит из следующих стадий:

- подготовка сырья;
- приготовление загустителя;
- термомеханическое диспергирование загустителя;
- охлаждение расплава;
- отделочные операции.

Подготовка сырья – это предварительное фильтрование или отстаивание жиров и жирных кислот, смешивание нескольких сортов масел для получения дисперсионной среды с необходимыми свойствами и приготовление растворов щелочей нужной концентрации.

Приготовление загустителя – одна из основных стадий производства мыльных смазок. Их можно получать на сухих мылах или на мылах, приготовленных в процессе варки смазки. В первом случае приготовление мыльной смазки сходно с производством углеводородных смазок. Приготовление же мыл вторым путем – это химический процесс, требующий тщательной дозировки компонентов и строгой последовательности в их загрузке.

Термомеханическое диспергирование загустителя в дисперсионной среде ведется при одновременном термическом и механическом воздействии, которые способствуют растворению твердой фазы с образованием коллоидных или истинных растворов (при температуре 40–60 °С).

Охлаждение расплава загустителя в масле формирует структуру смазок и это в значительной степени определяет ее свойства. При медленном охлаждении образуются крупные частицы мыльного загустителя, при быстром – мелкие. Чаще применяют изотермическую кристаллизацию – охлаждение до достаточно высокой температуры 110–140 °С и выдерживание при ней в течение 1–2 ч. Это позволяет получать более однородные по форме и размерам частицы. Большое влияние на процессы кристаллизации и формирование структуры смазки оказывают ПАВ и присадки, вводимые в смазки.

Отделочные операции – это заключительная стадия приготовления смазок. К ним относятся гомогенизация, фильтрование, деаэрация и расфасовка.

Гомогенизация – это механическая обработка, связанная с тем, что после охлаждения расплава смазки она приобретает неоднородную структуру и высокую прочность. При механическом воздействии эта структура необратимо разрушается, и образуется новая, которая при последующем разрушении способна многократно восстанавливаться, т.е. смазка приобретает тиксотропные свойства.

Деаэрация призвана удалить воздух, попадающий в смазку во время гомогенизации. Воздух удаляется при продавливании смазки в тонком слое под вакуумом.

Фильтрование необходимо для удаления механических примесей из смазки.

Расфасовка – это полностью механизированный процесс заполнения тары, которая может быть как мелкой (тюбики по 30 г), так и крупной (бочки до 200 кг).

Технологические схемы получения смазок различны, но они могут быть сведены к трем типам.

1. Первая – простейшая из них – это периодическая схема получения натриево-кальциевой смазки типа 1-ЛЗ, показанная на рис. 4.62.

Вначале в емкость-смеситель при 30–40 °С загружаются масла АУ и ИС-50 и касторовое масло как кислота. Все это подогревается до 85–90 °С и при этой температуре в смеситель добавляются щелочи $Ca(OH)_2$ и $NaOH$. Затем температура смеси повышается до 110 °С и смесь при этой температуре выдерживается

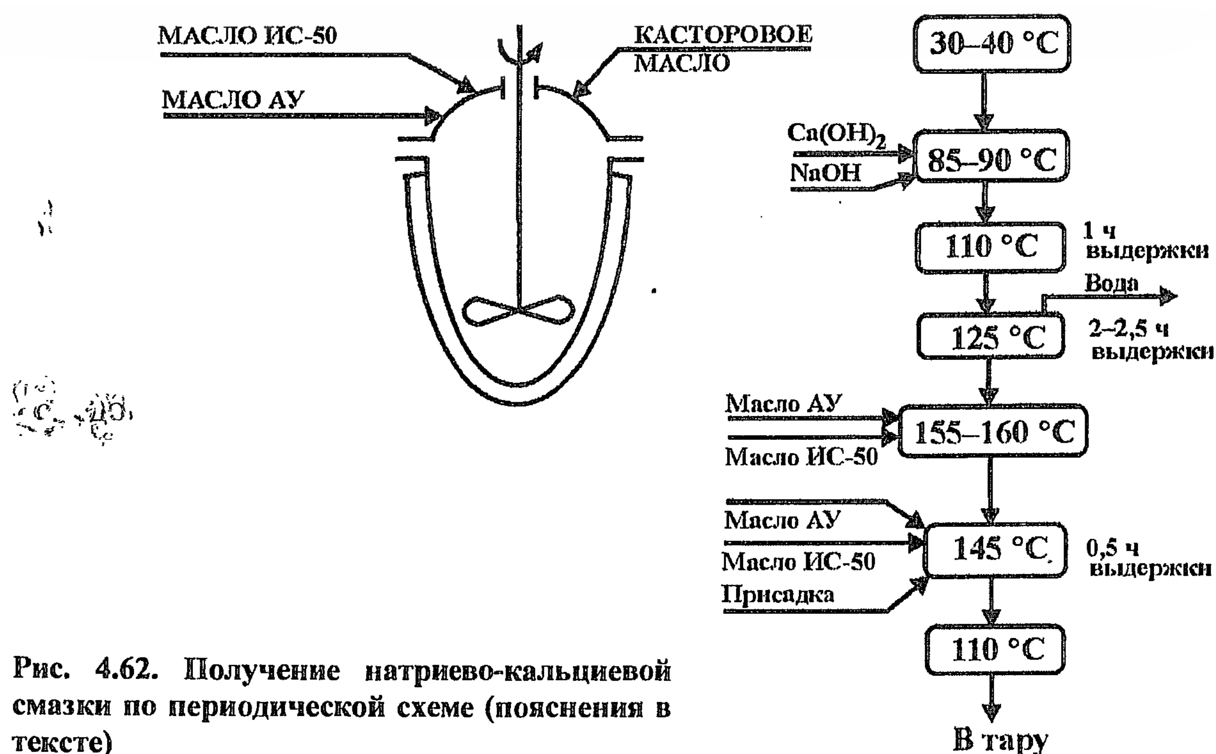


Рис. 4.62. Получение натриево-кальциевой смазки по периодической схеме (пояснения в тексте)

в течение 1 ч, после чего температура смеси повышается до 125 °С и в течение 2,0–2,5 ч из нее выпаривается вода. После этой операции температура смеси повышается до 155–160 °С, происходит ее термообработка, после чего в нее вводится дополнительная порция масел АУ и ИС-50. Затем смесь постепенно охлаждают до 145 °С, добавляя еще одну порцию тех же масел и присадку (антиокислитель дифениламин), и полчаса выдерживают ее при этой температуре. В конце процесса смазку охлаждают до 110 °С и при этой температуре разливают в тару.

2. По второй – более современной непрерывной схеме – получают комплексную кальциевую смазку типа униол. Принципиальная схема ее получения приведена на рис. 4.63.

В емкостях для компонентов сырья *1–4* и *10* помещаются масло, фракция СЖК, уксусная кислота, известковое молоко и антиокислительная присадка дифениламин. Первые четыре компонента подаются в смесители (реакторы) *6* и *7*, откуда, подогреваясь, смесь поступает в вакуумные испарительные аппараты *8* и *9*, где из нее выпаривается вода. Затем смесь вновь подогревается, после этого охлаждается и, смешиваясь с присадкой, проходит диафрагмовый смеситель *11* и фильтр *12*. После стадии гомогенизации (в гомогенизаторе *13*) и деаэрации (в деаэраторе *14*) смазка идет на расфасовку.

Технологические параметры процесса следующие:

Температура, °С:	
в смесителе *6*	90
в реакторе *7*	120–140
перед испарителем *8*	180
перед испарителем *9*	190–200
в скребковом подогревателе *15* (после испарителя *9*)	220–230
после холодильника *16* (перед смесителем)	160–180

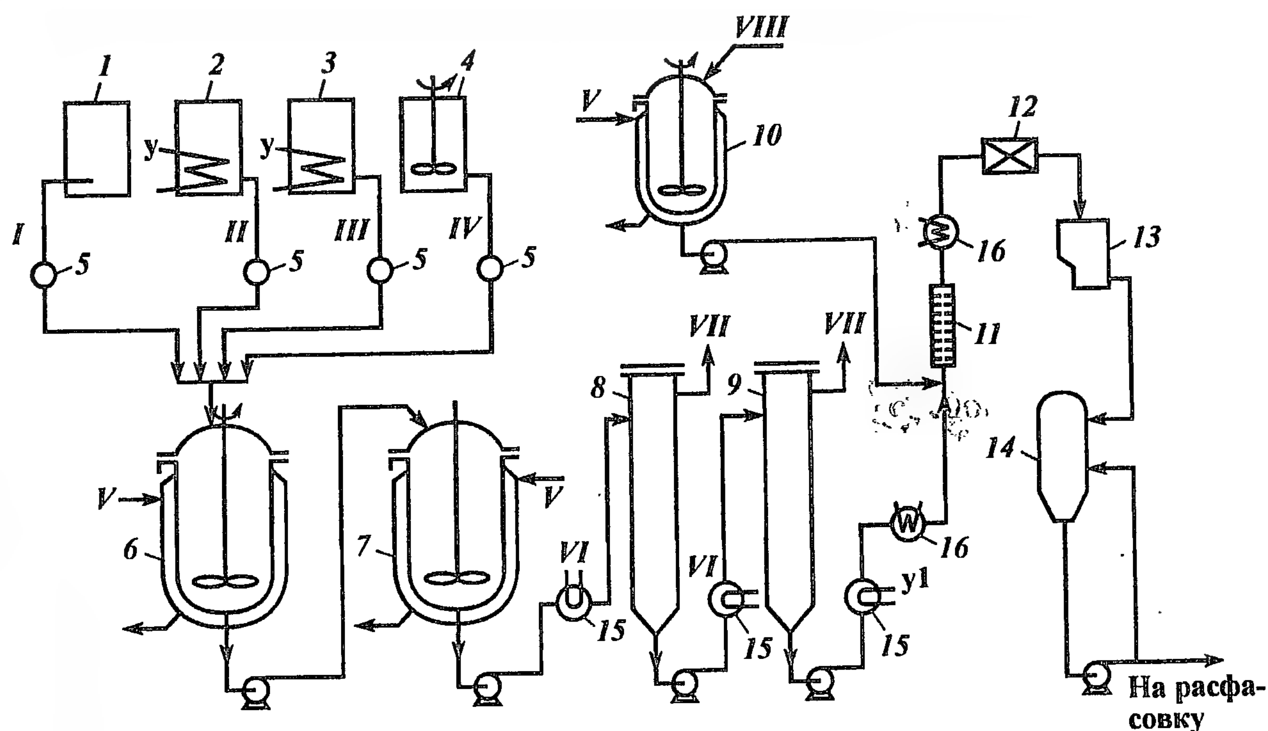


Рис. 4.63. Схема установки производства комплексных кальциевых смазок:
1–4 – емкости для компонентов сырья; *5* – дозаторы; *6*, *7* – смесители (реакторы); *8*, *9* – испарительные аппараты; *10* – емкость для присадки; *11* – диафрагменный смеситель; *12* – фильтр; *13* – гомогенизатор; *14* – деаэратор; *15* – подогреватели; *16* – холодильники;
п о т о к и: *I* – нефтяное масло; *II* – фракция СЖК; *III* – уксусная кислота; *IV* – известковое молоко; *V* – водяной пар; *VI* – жидкий теплоноситель; *VII* – водяные пары к вакуум-насосу; *VIII* – раствор ингибитора окисления (дифениламина) в масле

перед фильтром *12* 50–60
Давление, кПа:
в испарителе *8*.. 40–65
в испарителе *9*.. 15–25

3. И, наконец, третья технологическая схема получения литиевых смазок на 12-оксистеариновой кислоте (12-ОСК) приведена на рис. 4.64.

Схема двухпоточная: на первом получают "светлые" смазки типа фиол-1, фиол-2, ЛС-1п, литол-24, а на втором получают попеременно "светлые" и "темные", содержащие дисульфид молибдена (фиол-2М и фиол-2У).

В перемешивающей емкости *1* готовят расплав 12-ОСК (12-оксистеариновой кислоты) в масле (1:1), а в емкости *2* – водный раствор (суспензию) гидрооксида лития и в емкости *5* – суспензию дисульфида молибдена.

В реакторах *6* и *8* проводят стадию омыления, куда подают расчетные количества масла, нагретого до 80 °С, и через дозаторы *11* – 12-ОСК и раствор гидрооксида лития. При постоянном перемешивании температуру реакционной смеси доводят до 100 °С и начинают циркуляцию смеси через клапанные гомогенизаторы *13*. В течение 1,5–2,0 ч происходит омыление 12-ОСК.

В реакторах-испарителях *7* и *9* происходит обезвоживание при 105–110 °С также в течение 1,5–2,0 ч, по завершении которого реакционную смесь нагревают до 210 °С и при этой температуре выдерживают 30 мин (стадия термообработки). Далее при непрерывном перемешивании в реакторы-испарители 7

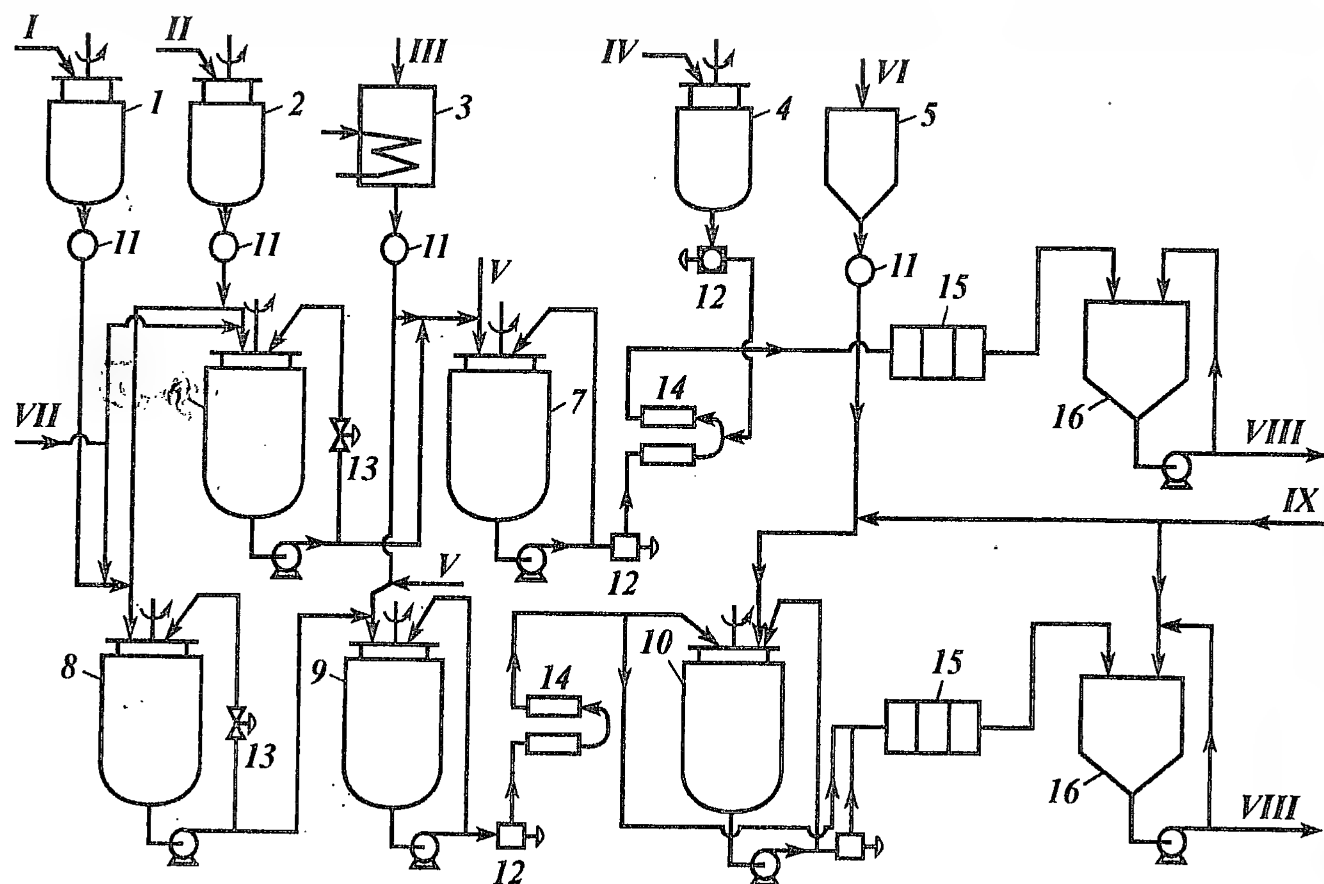


Рис. 4.64. Схема установки для производства литиевых смазок:
1–5 – емкости для жиров, щелочей, масла, присадок и дисульфида молибдена соответственно; *6*, *8* – реакторы-омылители; *7*, *9* – реакторы-испарители; *10* – мешалка-смеситель; *11* – дозаторы; *12* – дозирующие насосы; *13* – клапанные гомогенизаторы; *14* – холодильники-кристаллизаторы; *15* – блоки гомогенизации, фильтрования и деаэрации смазок; *16* – емкости-накопители;
потоки: *I* – расплав 12-ОСК в масле; *II* – раствор едкого лития; *III* – обезвоженное масло; *IV* – композиция присадок; *V* – дифениламин; *VI* – дисульфид молибдена; *VII* – масляный дистиллят (80 °С); *VIII* – готовая смазка на расфасовку; *IX* – возврат смазки

и *9* из емкости *3* подают обезвоженное масло *III*. Температура смеси при этом понижается до 180–185 °С, и начинается формирование структуры смазки. После этого подачей в рубашку хладоагента смазку охлаждают в течение 2,0–2,5 ч до 160 °С.

Затем в смазку вводят присадки после холодильника *14* при температуре 110–120 °С и пропускают ее через установку *15*, называемую ГФД-17 (гомогенизатор, фильтр, деаэратор), и далее смазка поступает в накопительные емкости *16*, откуда и идет на расфасовку.

При производстве "темных" смазок фиол-2У и фиол-2М на заключительном этапе после холодильника *14* (перед смесителем *10*), где смазка охлаждается до 50–60 °С, из емкости *6* дозатором *11* подается дисульфид молибдена.

Существует также производство пластичных смазок на неорганических загустителях – силикагеле или бентонитовых глинах, но их недостаток – большая гидрофильность, и по этой причине они получили ограниченное применение.

4.9.4. ПРОИЗВОДСТВО РАСТВОРИТЕЛЕЙ, ОСВЕТИТЕЛЬНОГО КЕРОСИНА И ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Эти три группы нефтепродуктов объединяет то, что они получаются не специальными технологиями, а непосредственным выделением их из нефти в процессе ее ректификации на АВТ. Поскольку процесс АВТ нами уже рассмотрен, остановимся лишь на особенностях, связанных с получением указанных продуктов.

Растворители (нефрасы) либо выделяют непосредственно из нефти, либо получают вторичной перегонкой нефтяных фракций первичного или вторичного происхождения.

Так, уайт-спирит (нефрас С4-155/200) получают в колонне атмосферной ректификации нефти из нефтей специального качества (типа грозненской) самым верхним боковым погоном и подвергают только щелочной очистке. Из нефтей Среднего Поволжья уайт-спирит получают вторичной перегонкой керосиновых фракций.

Бензин для технических целей (нефрас С3-50/170) также получают при первичной перегонке нефти, причем нефть для этого растворителя должна быть малосернистой и парафинистой, чтобы количество ароматических углеводородов в растворителе было небольшим.

Растворители для резинотехнической промышленности (нефрас С3-80/120 и нефрас С2-80/110) получают: первый – вторичной перегонкой прямогонного бензина, а второй – вторичной перегонкой рафината ароматического каталитического риформинга; ни тот, ни другой дополнительным очисткам при этом не подвергается.

Петролейный эфир (нефрас П3-30/80) и экстракционный бензин (нефрас С2-70/85) вырабатывают из головок бензиновых фракций одновременно с получением растворителей для резинотехнической промышленности. Экстракционный бензин, кроме того, получают из рафината каталитического риформинга.

Сольвент (нефрас А-120/200 или А-125/160) выделяют из продуктов переработки смолы пиролиза, представляющих собой концентраты ароматических углеводородов бензольного ряда.

Растворители для инсектицидов получают следующим образом. Один из них (нефрас И1-160/190) получают из остатка выделения авиаалкилата (мотоалкилата) – отгонкой от него фракции, кипящей не выше 190 °С. Другой растворитель для инсектицидов (нефрас П1-190/220) выделяют из очищенного от ароматики серной кислотой жидкого парафина, полученного при депарафинизации дизельного топлива.

Пропелленты получают как хорошо очищенный сжиженный газ, причем очень глубоко должна быть проведена очистка от сернистых соединений, содержание которых в распылителях допускается не более 10 мг/кг.

Осветительный керосин получают первичной перегонкой нефти в атмосферной колонне верхним боковым погоном (вместо уайт-спирита или компонента зимнего дизельного топлива). Нефть при этом должна быть малосернистой и малоароматической (парафинистой). Осветительный керосин может

иметь фракционный состав 170–280, 150–290 и 150–310 °С (соответственно, КО-30, КО-25 и КО-20) и при этом он должен пройти щелочную очистку.

Приборный лигроин – это более узкая фракция (120–235 °С). Получают его, как правило, вторичной перегонкой осветительного керосина, прошедшего щелочную очистку.

Пластификаторы – это специальные масла добавляемые к каучукам и резинам в качестве мягчителей, поэтому технология их получения не отличается от технологии выработки различных видов масел: их получают как масляные дистилляты с последующими очистками.

Ряд марок пластификаторов (например, МР-5) получают как дистиллят из уникальной нафтеновой анастасиевской нефти и подвергают только кислотно-щелочной очистке. Поскольку эта нефть не содержит парафина, то для ее дистиллятов не требуется депарафинизации, и после кислотно-щелочной очистки сразу же получают светлый низкозастывающий пластификатор для резин.

Пластификатор МР-6 – это уже не концентрат нафтенов, а концентрат ароматики (до 80 %), поэтому его получают из экстракта депарафинизации масел, подвергая его только кислотно-контактной очистке.

Пластификаторы ПН-6к и ПН-6ш получают смешением экстрактов селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизата, подвергая их только кислотно-контактной очистке.

Для резин, работающих при низких температурах (меньше минус 45 °С), получают смешанные пластификаторы из синтетических и нефтяных компонентов. В качестве синтетических компонентов применяют сложные эфиры и алкилбензолы, а в качестве нефтяных компонентов могут использоваться те, о которых шла речь выше.

Пластификаторы-мягчители улучшают обрабатываемость резиновых смесей, диспергирование сажи и других наполнителей в этих смесях, их низкотемпературные свойства и удешевляют готовую продукцию.

Обычно на одну массовую часть каучука вводят от 0,3 до 0,8 массовых частей пластификатора. При производстве резинотехнических изделий в них добавляют до 20 % пластификаторов.

4.9.5. ПОЛУЧЕНИЕ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) называют также смазочно-охлаждающими техническими средствами (СОТС), так как в их состав входят не только жидкости.

СОЖ должны обладать хорошими смазочными, охлаждающими и моющими свойствами, но кроме этого они должны:

- выдерживать требования по коррозии;
- быть стабильными во времени;
- быть бактерицидными, нетоксичными и гигиеничными;
- не разъедать краску оборудования;

- не вспениваться и не разбрызгиваться;
- не разрушать изоляцию электрооборудования;
- не испаряться;
- быть пожаро- и взрывобезопасными.

Наибольшее применение получили масляные и водно-масляные СОЖ с добавкой к ним различных присадок (ПАВ, химически активных сред и твердых высокодисперсных порошков).

Вязкость нефтяных масел, на которых приготовляют СОЖ, изменяется в широких пределах, в зависимости от режима обработки металла. Чаще всего применяют индустриальные масла вязкостью не более 30 мм^2/с при 50 °С.

В качестве эмульгаторов, способствующих снижению поверхностного натяжения на границе вода – масло, применяют различные ПАВ (сульфонаты, натриевые и кальциевые мыла жирных кислот и др.). Они способствуют эмульгированию компонентов и предотвращению слипания капелек эмульсии.

Качество СОЖ повышают также введением присадок – противоизносных, противозадирных и ингибиторов коррозии, а также противопенных присадок. В частности, некоторые типы СОЖ (такие, как В-29б, В-32к и В-35) готовят на маловязкой нефтяной основе с добавлением хлорпарафина (2–46 %), диалкилдитиофосфата цинка (5–12 %), многозольного сульфоната кальция (4–10 %), окислительного петролатума (2–15 %) и некоторых других присадок.

Созданы такие новые масляные СОЖ и эмульсолы, как Укринол-1 и Аквол-2, которые готовят на нефтяных маслах разной вязкости с применением различных присадок.

Эмульсолы и масляные СОЖ готовят смешением необходимых компонентов до образования однородных готовых продуктов (перемешивание в течение 1–1,5 ч при 60–70 °С). В этом отношении технологические схемы получения СОЖ в какой-то степени напоминают схемы получения пластичных смазок, хотя значительно проще их. Чаще всего это периодические или полупериодические схемы с мешалкой для перемешивания и эмульгирования компонентов СОЖ.

4.10. КОМБИНИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Генеральная и долгосрочная задача в области нефтепереработки – дальнейшее углубление переработки нефти и существенное увеличение выработки моторных топлив. При этом под углубленной переработкой понимают получение максимально возможного количества топлив и масел, получаемых из 1 т нефти. Комбинированные технологических процессов является как раз тем путем, который позволяет, решая вопросы энергосбережения, углубить переработку нефти. Поэтому прежде чем перейти к рассмотрению вопросов комбинирования, рассмотрим проблему углубления переработки нефти.

4.10.1. ПУТИ УГЛУБЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

В трактовке термина "глубокая переработка нефти" (ГПН) существует по крайней мере два похода. По одному из них предлагается оценивать глубину переработки нефти по дополнительному отбору светлых из мазута (рис. 4.65). Так, если без переработки мазута отбор суммы светлых (СС) для нефтей 1–3 составляет соответственно 35, 52 и 62 % (при ДО = 0), то для достижения общей глубины переработки нефти 68 % необходимо, чтобы от мазута мангышлакской нефти было дополнительно отобрано (ДО) светлых 28 % на нефть, от мазута озексуатской нефти – 14,5 % и от мазута украинской нефти – 5 % на нефть. Однако такой дифференцированный по нефтям метод не получил широкого признания.

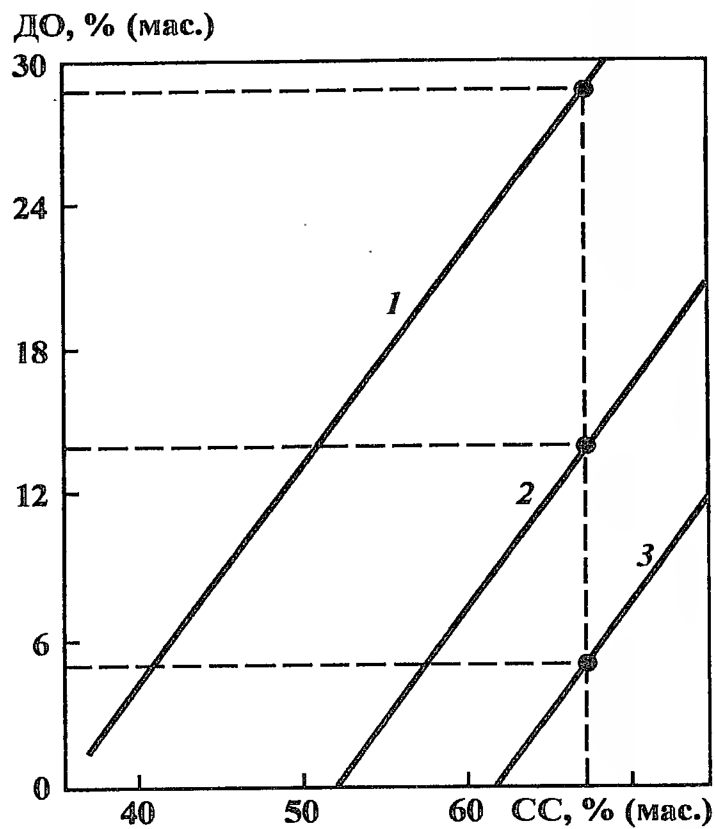


Рис. 4.65. График для определения глубины переработки нефтей – мангышлакской (*1*), озексуатской (*2*), украинской (*3*):
ДО – дополнительный отбор светлых из мазута, % (мас.) на нефть; СС – выход суммы светлых дистиллятов, % (мас.) от нефти

Во многих странах, в том числе в России, глубину переработки нефти выражают формулой:

$$Г_{пн} = \frac{Н - (М + П + С_{гт})}{Н} \cdot 100,$$

где $Г_{пн}$ – глубина переработки нефти, %; Н – количество переработанной нефти; М – количество валового топочного мазута (котельного топлива) от переработанной нефти; П – количество безвозвратных потерь от того же количества нефти; $С_{гт}$ – количество сухого газа от переработанной нефти, использованного как топливо.

Такой подход позволяет оценивать величину $Г_{пн}$ независимо от вида перерабатываемой нефти и набора технологических процессов.

В США максимально достигнутое значение $Г_{пн}$ составляет 86 %. В России на начало 1990-х годов оно составляло около 65 % и в настоящее время постепенно возрастает.

О значении глубины переработки нефти можно судить по следующим цифрам. Увеличение ее всего на 1 % требует определенных затрат ($З_{гп}$), в то время как затраты на увеличение добычи нефти на 1 % в 14–20 раз выше (в среднем они составляют 16 $З_{гп}$). Это сравнение, конечно, упрощенное, так как затраты на увеличение глубины переработки нефти по мере роста значения $Г_{пн}$ повышаются нелинейно (с нарастанием), а затраты на рост добычи нефти увеличиваются по мере того, как эта добыча усложняется за счет геологических (увеличение глубины бурения) и географических (перемещение на Север, в труднодоступные районы) условий.

Если экономическая целесообразность углубления переработки нефти в принципе не вызывает сомнений, то количественная оценка экономического эффекта разными специалистами производится по-разному (хотя расхождение конечных результатов при этом не носит принципиального характера).

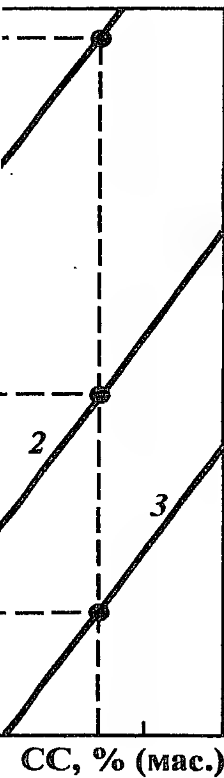
В качестве примера можно привести предложенную в одной из работ формулу:

$$Э_{гп} = ΔЗ_{н} + ΔЗ_{м} - ΔЗ_{п} - ΔЗ_{г} - ΔЗ_{э},$$

где $Э_{гп}$ – экономический эффект углубления переработки нефти; $ΔЗ_{н}$ и $ΔЗ_{м}$ – затраты на добычу и транспорт высвобождающихся нефти мазута; $ΔЗ_{п}$ – дополнительные затраты на углубление переработки нефти; $ΔЗ_{г}$ – дополнительные затраты на транспорт газа, используемого вместо мазута; $ΔЗ_{э}$ – дополнительные затраты на перевод электростанцией с мазута на газ.

Расчеты, выполненные по этой формуле применительно к объему переработки нефти 40,5 млн т/год, показали, что по сравнению с базовым вариантом (перегонка нефти до мазута с отбором светлых 50 %) увеличение глубины переработки нефти до 62 % (за счет переработки мазута в моторные топлива) дает значение $Э_{гп}$ = 416 млн руб./год (в ценах 1985 г.). Эта величина возрастает до (1315 млн руб./год при увеличении глубины переработки нефти до 74 % (также в ценах 1985 г.). Таким образом, экономический эффект углубления переработки нефти на каждый процент составляет около 40 млн руб./год (в указанных выше ценах для принятого объема переработки нефти).

Пути углубления переработки нефти включают в первую очередь глубокую первичную переработку нефти на АВТ и затем – комплекс вторичных термокаталитических процессов с максимальным выходом топливных дистиллятов.



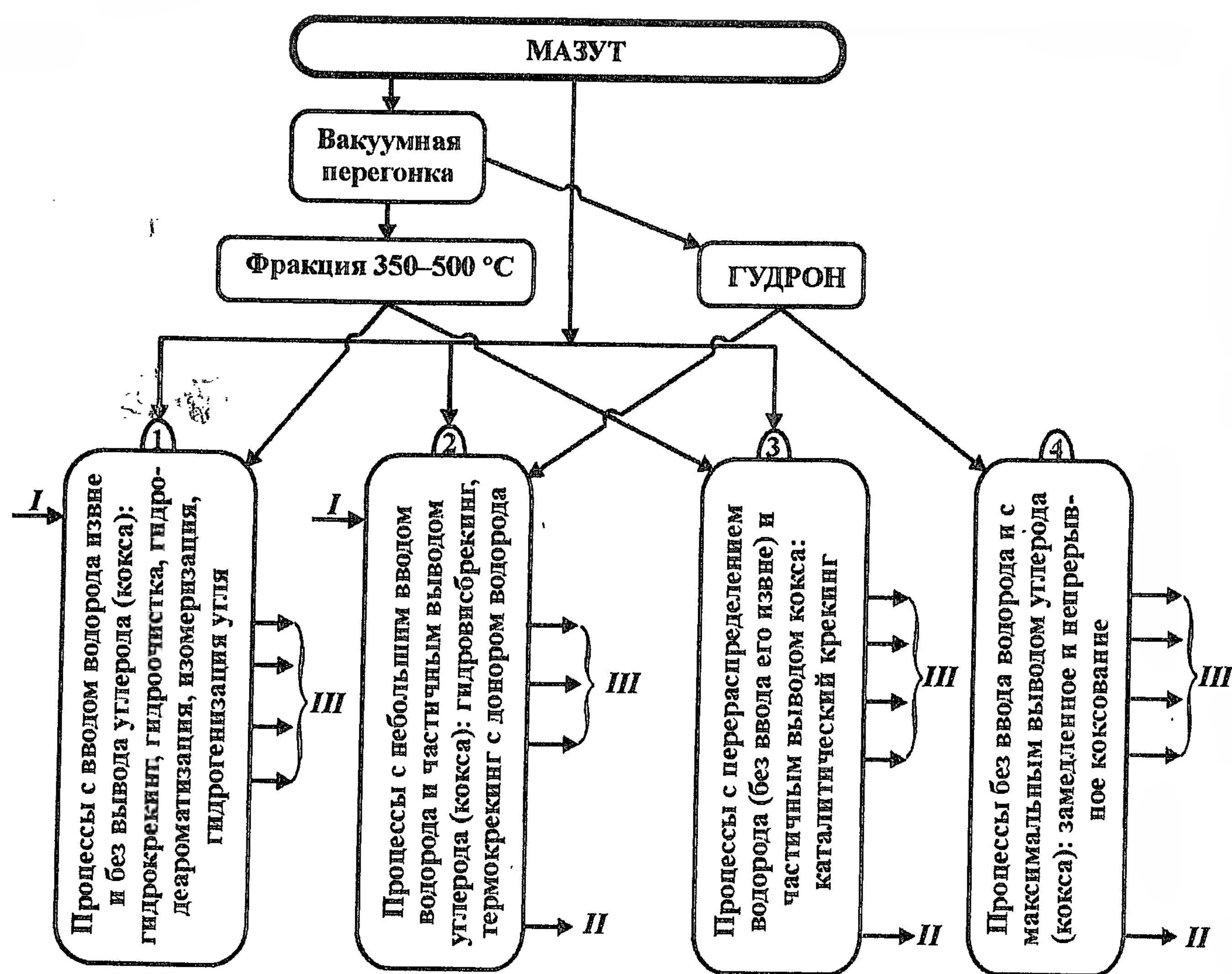


Рис. 4.66. Направление углубления переработки нефти:
I – ВСГ; *II* – кокс; *III* – газообразные и жидкие нефтепродукты

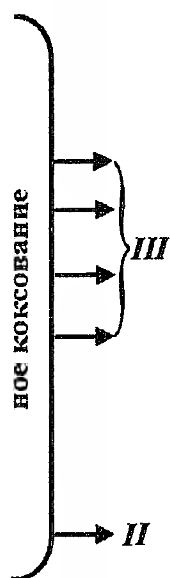
Способы углубления атмосферной и вакуумной перегонки нефти были рассмотрены выше (см. раздел. 4.1). О комплексе вторичных процессов дает представление схема, приведенная на рис. 4.66.

Сырьем процессов вторичной переработки могут служить непосредственно мазут или же продукты вакуумной его перегонки – вакуумный газойль и гудрон, но при этом нужно помнить, что главное в ГПН – ресурсы водорода и соблюдение его баланса, так как в мазутах и гудронах соотношение Н:С = 10÷13, а в светлых топливах оно составляет 15–17.

Все вторичные процессы могут быть разделены на четыре группы (см. рис. 4.66).

Первая группа – это деструктивные каталитические процессы, в которых недостаток водорода при разрыве связей в молекулах возмещается вводом его извне, за счет чего дистилляты *III* получаются всегда насыщенными, с высокими энергетическими свойствами (большое соотношение Н:С).

Вторая группа – процессы, в которых недостаток водорода лишь частично восполняется вводом его извне (в чистом виде или в составе соединений – доноров водорода), а образующийся избыток углерода частично выводится из процесса в виде кокса (откладывается на внутренних поверхностях аппаратов).



Третья группа – это процессы без ввода в них водорода и с перераспределением "своего" водорода в процессе протекания каталитических реакций. Избыток углерода в количестве до 8 % от исходного сырья выводится из процесса в виде кокса на катализаторе. Типичный процесс этой группы – каталитический крекинг, играющий ведущую роль в углублении переработки нефти.

Четвертая группа – это термодеструктивные процессы с максимальным удалением из процесса углерода в виде кокса и внутриреакционным перераспределением водорода. К этой группе процессов относятся термокрекинг и коксование, выход кокса в котором составляет от 15 до 35 % на сырье.

Несмотря на отвод избытка углерода во второй, третьей и четвертой группах процессов, продукты этих процессов (*III*) содержат определенное количество непредельных углеводородов (олефинов) и в большинстве случаев эти дистилляты требуют последующего облагораживания (насыщения) водородом.

Следует заметить, что во всех группах процессов в составе углеводородного газа определенную долю составляет сухой газ (C_1–C_2) , обычно сжигаемый как технологическое топливо. Поскольку количество сухого газа является вычитаемым в формуле для определения глубины переработки нефти, то выход сухого газа уменьшает глубину переработки нефти, как и количество выводимого из процесса кокса. Но в случае, если кокс не используется по целевому назначению (для цветной металлургии), он может быть переработан в жидкие моторные топлива через газификацию, получение синтез-газа и последующий синтез его (по Фишеру – Тропшу) в моторные топлива (см. описание установки "Флексикокинг" в разделе 4.4). Таким образом, общая глубина переработки возрастает за счет кокса.

Углубление переработки нефти, с одной стороны, позволяет решить проблему увеличения ресурсов моторных топлив, а с другой – обусловливает резкое сокращение выработки котельных топлив, так как мазут является основным компонентом этих топлив. Возмещение сокращающейся доли мазута идет несколькими путями, среди которых некоторые отмечены в главе 2 (раздел 2.6). На рис. 4.67 показаны варианты глубокой переработки мазута (ГПМ).

Непосредственно мазут может направляться на гидровисбрекинг, а если установка комбинированная (см. рис. 4.43), то продукт висбрекинга далее проходит гидроочистку и подвергается крекингу.

При глубокой вакуумной перегонке (ГВП) мазута получают обычно три продукта: лВГ, УВГ и гудрон. Легкий вакуумный газойль (лВГ) после гидроочистки используется как компонент дизельного топлива, а УВГ и гудрон перерабатываются в моторные топлива по различным направлениям, показанным цифрами на стрелках, которые соответствуют цифрам на рис. 4.66.

Если нефть масляная, то вместо УВГ получают широкую масляную фракцию (ШМФ) 350–500 °С, и тогда вместо моторных топлив из ШМФ и гудрона получают базовые масла, а продукты очистки масел (асфальт и экстракты) используют для получения кокса или битума.

В целом же подавляющее большинство вариантов ГПМ конечным процессом имеют КК как наиболее оптимальный процесс использования внутренних ресур-

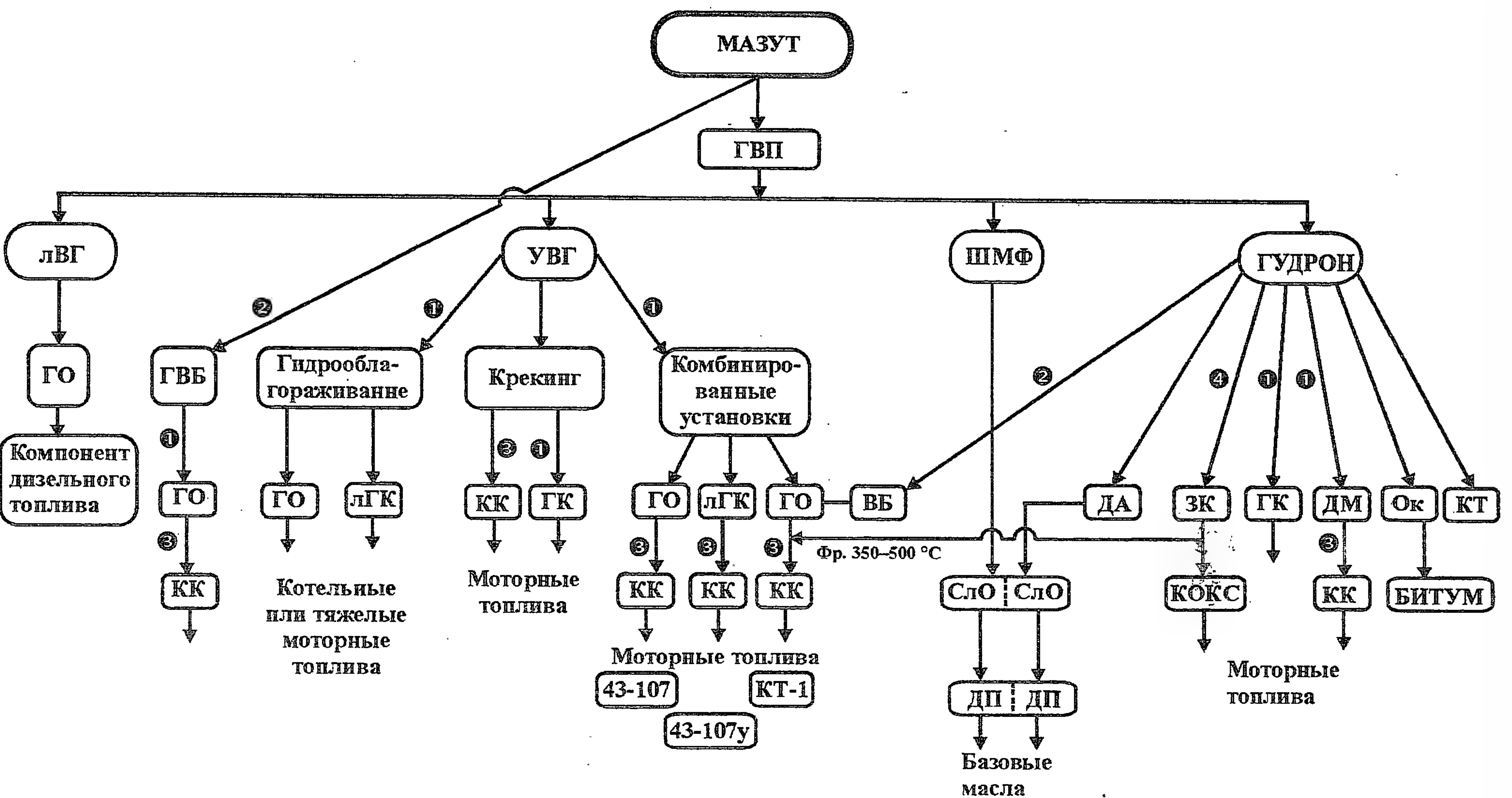


Рис. 4.67. Варианты глубокой переработки мазута:

ГВП – глубокая вакуумная перегонка; лВГ – легкий вакуумный газойль (до 360 °С); ГВБ – гидровисбрекинг; УВГ – утяжеленный вакуумный газойль (350–540 °С); ШМФ – широкая масляная фракция (350–500 °С); ГО – гидроочистка; лГК – легкий гидрокрекинг; КК – каталитический крекинг; ГК – гидрокрекинг; ВБ – висбрекинг; ДА – деасфальтизация; ЗК – замедленное коксование; ДМ – деметаллизация; Ок – окисление; СлО – селективная очистка; ДП – депарафинизация; КТ – котельное топливо. Цифры в кружках на стрелках соответствуют направлению углубления переработки по рис. 4.66

сов водорода. Особенно благоприятно сочетание гидроочистки (ГО) и легкого гидрокрекинга (лГК) с каталитическим крекингом (КК), так как это увеличивает внутренние ресурсы водорода в сырье КК и позволяет получать хорошее дизельное топливо на стадии лГК.

Начинает развиваться процесс гидровисбрекинга (ГВБ) как способ увеличения ресурсов сырья КК.

Один из перспективных путей глубокой переработки нефти (ГПН) – процесс коксования, так как при этом можно получить прямогонный вакуумный газойль (60 % от мазута), идущий непосредственно на КК; 40 % – гудрон на непрерывное коксование в кипящем слое кокса (из них 25–30 % дистиллята 350–500 °С на ГО и КК, 15–20 % кокса, подвергающегося газификации; из синтез-газа по Фишеру – Тропшу можно получить моторное топливо).

Быстро нарастает применение селективных процессов (деасфальтизации и селективной очистки гудронов) с последующей переработкой рафинатов на КК.

Широкое применение в схемах ГПН каталитического крекинга не только дает возможность получать моторное топливо непосредственно, но позволяет на основе ББФ и ППФ газа крекинга получать высокооктановые компоненты бензина.

Но в то же время ГПН связана со значительным ростом энергозатрат. Сейчас на 1 т перерабатываемой нефти на НПЗ в сумме затрачивается 70–80 кг топлива (7–8 %). При углублении переработки нефти до 75–80 % эти затраты составят 120–130 кг топлива на 1 т нефти, т.е. до 13 % от перерабатываемой нефти.

Наряду с комбинированием существенные экономические преимущества дает укрупнение мощностей установок, поэтому оно всегда сопровождает комбинирование.

В настоящее время достигнутый "потолок" мощности АВТ составляет 6–8 млн т/год, установок каталитического крекинга – 2 млн т/год, каталитического риформинга – 1,2 млн т/год. Как влияет рост мощности АВТ на экономические показатели, видно из табл. 4.54.

Дальнейшее укрупнение производства сейчас приостановилось из-за дефицита нефти и необходимости придания схемам НПЗ большей гибкости.

С другой стороны, принцип комбинирования диктует уровень мощностей взаимосвязанных процессов определять исходя из мощности головного процесса.

Таблица 4.54. Влияние мощности АВТ на экономические показатели установки

Показатели	Мощность, млн т/год			
	1	2	3	4
Удельный расход металла, отн. ед.	1,9	1,6	1,3	0,7
Удельные капитальные затраты, отн. ед.	4	2,7	2,2	1,5
Удельные эксплуатационные расходы, отн. ед.	10	7,9	6,4	4,8
Производительность труда, отн. ед.	1	2	3,4	5,7

4.10.2. ОСНОВНЫЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ УСТАНОВКИ

Важнейшим направлением развития нефтеперерабатывающей промышленности, особенно ГПН, является комбинирование технологических процессов. Оно позволяет:

- рационально разместить несколько взаимосвязанных технологических процессов в одной установке;
- снизить на 20–25 % капитальные вложения в сравнении с отдельно стоящими установками;
- снизить эксплуатационные расходы на обслуживание, затраты топлива, расход реагентов и т.д.;
- сократить на 50–80 % площадь застройки и соответствующие коммуникации и парки;
- увеличить выработку и качество конечных продуктов;
- повысить эффективность использования современных средств автоматического управления на основе микропроцессорной техники и управляющих ЭВМ.

Комбинирование может быть трех типов:

- комбинированные установки (КУ), сочетающие процессы первичной переработки нефти с облагораживанием дистиллятов;
- комбинирование вторичных процессов получения и облагораживания топлив (комбинированные установки ГПН);
- комбинированные установки получения масел и парафинов.

В каждом из этих типов используется следующие принципы комбинирования:

- на основе взаимосвязи по сырьевым потокам (жесткая связь);
- на основе общности использования реагентов, катализаторов и адсорбентов;
- на основе рациональной компоновки на общих постаментах, объединения нагревателей, дымовых труб и т.д.

Начнем с первого типа КУ.

Первой комбинированной установкой (в 1930-е годы) была обычная АВТ, когда в общую установку жесткой связью объединили два блока – атмосферной (АТ) и вакуумной (ВТ) перегонки (рис. 4.68).

В 1950-е годы установки АВТ были усложнены: добавили блоки ЭЛОУ, стабилизации и вторичной перегонки бензина, позволившие рационально использовать тепловые ресурсы внутри установки и превратившие современную АВТ в настоящую комбинированную установку первого типа. Более подробная схема такой АВТ была приведена ранее (см. раздел 4.1) и тогда же назывались продукты, вырабатываемые на этой установке.

В конце 70-х годов была создана установка нового типа – ЛК-6У, блок-схема которой показана рис. 4.68. Это была установка неглубокой переработки нефти до мазута, но с полным циклом облагораживания дистиллятов. Это одно из удачных решений комбинирования, где получают три ценных моторных топлива

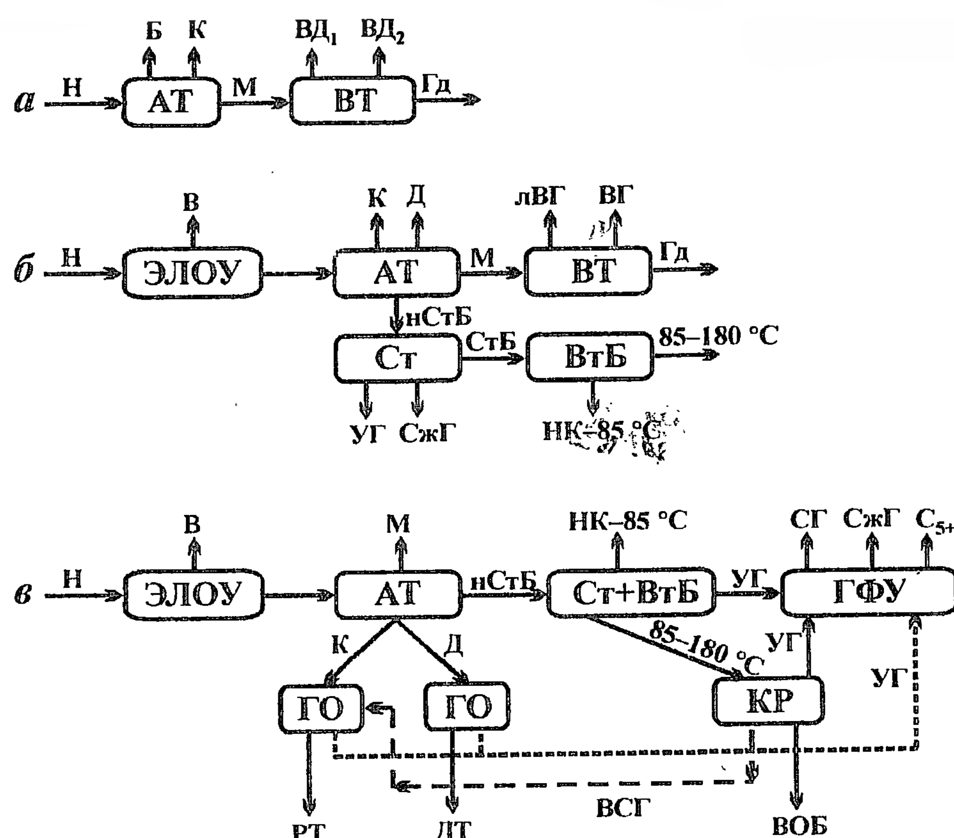


Рис. 4.68. Блок-схемы комбинированных установок на основе АВТ с облагораживанием дистиллятов:

а – первая АВТ; *б* – ЭЛОУ–АВТ; *в* – ЛК-6У;

АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатая установка; АТ – атмосферная трубчатка; ВТ – вакуумная трубчатка; ЭЛОУ – электрообессоливающая установка; Ст – стабилизационная колонна; ВтБ – вторичная перегонка бензина; ГФУ – газофракционирующая установка; ГО – гидроочистка; КР – каталитический риформинг;

п о т о к и: Н – нефть; Б – бензин; К – керосин; М – мазут; ВД – вакуумные дистилляты; В – вода; Гд – гудрон; лВГ – легкий вакуумный газойль; ВГ – вакуумный газойль; нСтБ – нестабильный бензин; СтБ – стабильный бензин; УГ – углеводородный газ; СжГ – сжиженный газ; Д – дизельное топливо; СГ – сухой газ; ВОБ – высокооктановый бензин; ВСГ – водородсодержащий газ; РТ – реактивное топливо; ДТ – гидроочищенное дизельное топливо

(высокооктановый бензин, реактивное топливо РТ и дизельное топливо ДТ) и компоненты газа для нефтехимии.

Первая такая установка была пущена в Мозыре в 1973 г., а к настоящему времени таких установок более 10 и их, модернизируя, продолжают строить.

Технико-экономические показатели этой установки в сравнении с комплексом отдельно стоящих таких же, как в ЛК-6У, установок приведены в табл. 4.55.

Примеров комбинированных установок ГПН (второго типа) значительно больше и несколько примеров приведено на рис. 4.69.

Первая отечественная установка такого типа – ГК-3, включавшая головной процесс АТ и ВТ и блоки вторичной переработки дистиллятов – ВтБ, КК, ТК и ГФУ. Таких установок было построено три: одна в г. Ангарске (1968 г.) и две в г. Кременчуге (1972 г.). Сейчас установка ГК-3 модернизирована (ГК-3М): блок ТК реконструирован под перегонку нефти, а мощность КК увеличена в 1,5 раза за счет применения цеолитного катализатора. Производство моторных топлив при этом возросло с 54 до 58 % на нефть, а с учетом сжиженного газа – до 62 %.

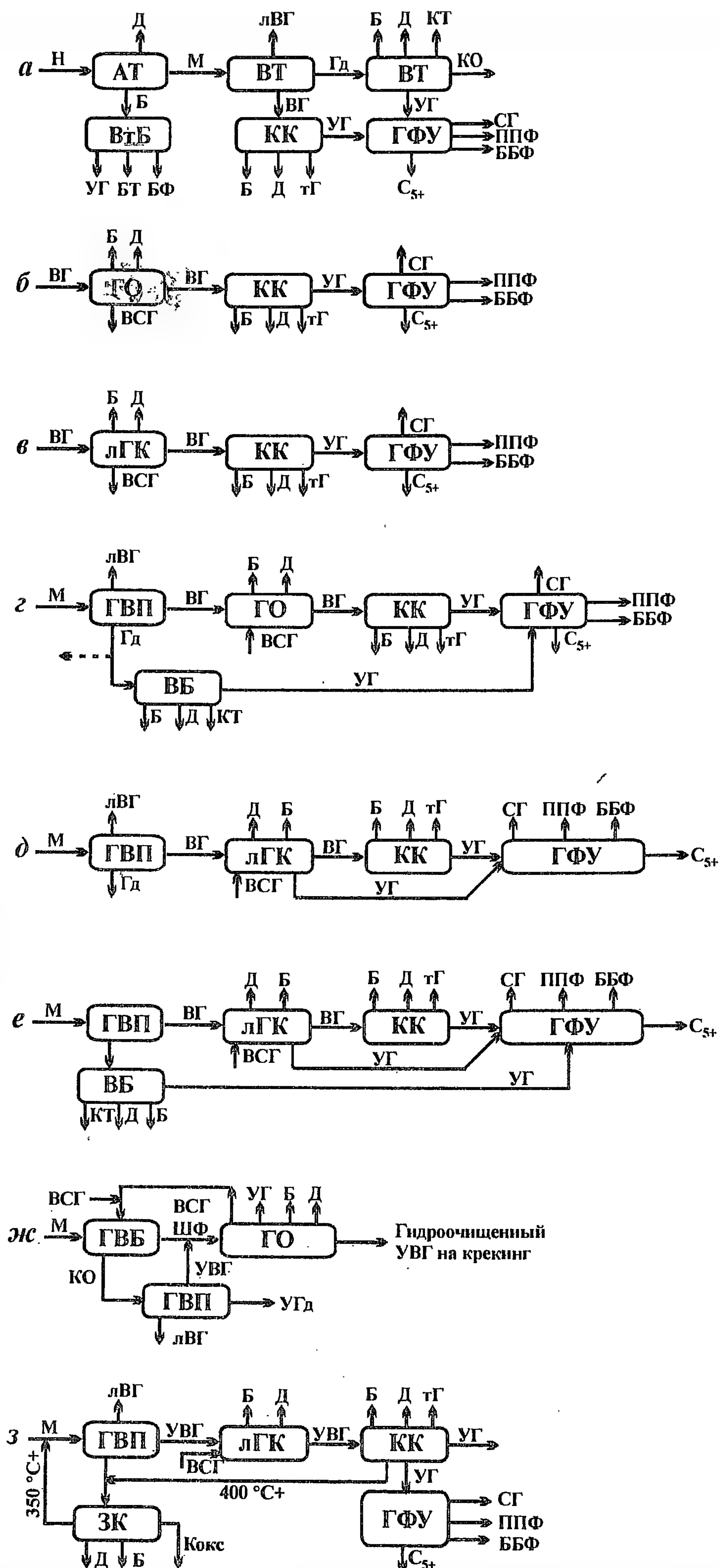


Рис. 4.69. Блок-схемы отечественных комбинированных установок глубокой вакуумной перегонки с вторичными процессами:

а – ГК-3; *б* – Г-43-107; *в* – Г-43-107У; *г* – КТ-1; *д* – КТ-2; *е* – КТ-3; *ж* – М-1; *з* – М-2;

ТК – термокрекинг; ТДА – термодеасфальтизация; ГВБ – гидровисбрекинг; остальные обозначения – см. рис. 4.67 и 4.68;

потоки: КТ – котельное топливо; тГ – тяжелый газойль; ППФ – пропан-пропиленовая фракция; ББФ – бутан-бутиленовая фракция; ШФ – широкая фракция; КО – крекинг-остаток; УГд – утяжеленный гудрон; остальные обозначения – см. рис. 4.67 и 4.68

Таблица 4.5
и отдельно с

Капитальные
Затраты мета
Эксплуатаци
Территория,
Штат, чел.
Расход топли
Расход элект
Расход воды.

Таблица 4.5
модернизаци

Взято, %: нефть
Получено, % блок перв (ППН): углевод бензин дизель блок втор сухой г газ ката бензин дизель крекин термог компон кокс +
Итого

Матери 4.56.

Видно, кинга и по

Технико в сравнени

Строит кращено, жащие ка другим си менами пр

Таблица 4.55. Сравнительные технико-экономические показатели установки ЛК-6У и отдельно стоящих установок, входящих в ЛК-6У

Показатели	ЛК-6У	Отдельно стоящие установки
Капитальные затраты, отн. ед.	1	1,4
Затраты металла, отн. ед.	1	1,5
Эксплуатационные затраты, отн. ед.	1	1,1
Территория, га	4,3	27,0
Штат, чел.	90	196
Расход топлива, кг/т сырья	32	43
Расход электроэнергии, кВт·ч/т сырья	16	32
Расход воды, $м^3$/т сырья	1,8	10

Таблица 4.56. Материальный баланс комбинированной установки ГК-3 до и после модернизации

Показатели	До модернизации	После модернизации
Взято, %:		
нефть	100	100
Получено, %:		
блок первичной переработки нефти (ППН):		
углеводородный газ	0,6	0,6
бензин	18,6	18,6
дизельное топливо	26,9	26,9
блок вторичных процессов:		
сухой газ	1,35	1,6
газ каталитического крекинга	2,86	3,03
бензин каталитического крекинга	6,0	10,25
дизельное топливо каталитического крекинга	2,3	2,3
термогазойль каталитического крекинга	4,1	5,18
компонент котельного топлива	34,85	30,0
кокс + потеря	2,45	2,75
Итого	100	100

Материальный баланс переработки нефти на этой установке приведен в табл. 4.56.

Видно, что после модернизации возрос выход бензина каталитического крекинга и понизился выход котельного топлива.

Технико-экономические показатели этой установки до и после модернизации в сравнении с комплексом отдельно стоящих установок приведены в табл. 4.57.

Строительство комбинированных установок ГК-3 после 1972 г. было прекращено, так как к этому времени широкое применение получили цеолитсодержащие катализаторы крекинга, и промышленность вынуждена была перейти к другим системам крекинга – с лифт-реакторами и существенно меньшими временами пребывания катализатора в зоне реакции. Так, институтами Грозгипро-

Таблица 4.57. Сравнительные технико-экономические показатели установки ГК-3 до и после модернизации и отдельно стоящих установок

Показатели	ГК-3		Отдельно стоящие установки
	до модернизации	после модернизации	
Расход топлива, кг/т сырья	49	51	90
Расход охлаждающей воды, $м^3$/т сырья	25	7	55
Капитальные затраты, отн. ед.	1	1,2	1,6
Эксплуатационные затраты, отн. ед.	1	0,9	2,0
Производительность труда, отн. ед.	1	2,4	0,5

нефтехим совместно с ГрозНИИ (так же, как и ГК-3) была создана первая отечественная комбинированная установка Г-43-107, ставшая основной в схемах многих наших заводах (см. рис. 4.69). Эта установка узкопрофильная: сырьем для нее является вакуумный газойль (ВГ) и она включает в себя всего три процесса: ГО, КК и ГФУ. Вариантом этой установки является Г-43-107У с блоком лГК вместо ГО, но пока эта установка существует только в проекте, так как не освоен процесс легкого гидрокрекинга (лГК) из-за отсутствия специального катализатора. Преимущества установки Г-43-107У заключаются в том, что лГК позволяет получать повышенное количество дизельного топлива по сравнению с ГО, причем это дизельное топливо высокого качества (высокие ЦЧ и стабильность). Это позволяет покрывать дефицит топлива в весенне-летний период, когда потребность в топливе возрастает, т.е. такая КУ позволяет изменить соотношение бензина и дизельного топлива в пользу последнего.

Принципиальные технологические схемы блоков гидроочистки, каталитического крекинга и ГФУ были приведены ранее (см. рис. 4.41, 4.17 и 3.16 соответственно). Здесь мы приведем лишь некоторые данные, характеризующие именно эту комбинированную установку, работающую на облегченном сырье (г. Бургас, Болгария).

На блоке ГО выход гидроочищенного вакуумного газойля составляет примерно 89 % от свежего ВГ.

На блоке КК при кратности циркуляции микросферического катализатора 6,6, температуре на выходе из реактора 510 °С и в регенераторе 665 °С конверсия сырья составила 66 % (при селективности 75 %). При этом выход продуктов крекинга (на гидроочищенный вакуумный газойль) равен [в % (мас.)]:

Углеводородный газ 17,7
Бензин .... 49,4 (ОЧи = 88)
Легкий газойль.. 28,2
Кокс + потери 4,9

Используемый микросферический катализатор имеет стабильную активность 50 (равновесную 47), количество кокса на катализаторе при выходе из реактора 0,58 %, а после регенерации – 0,06 %.

На блоке ГФУ отбор целевых фракций составил: ППФ – 18 % (на взятый жирный углеводородный газ), а ББФ – 45 %.

Таблица 4.58. Материальный баланс установки Г-43-107

Показатели	Г-43-107	Зарубежные установки
На блоке гидроочистки		
Взято, %: вакуумный газойль 350–500 °С	100	–
Получено, %: гидроочищенный газойль дизельное топливо гидроочистки бензин гидроочистки углеводородный газ гидроочистки	 87 9 1 3	 – – – –
На блоках КК и ГФУ		
Взято, % гидроочищенный газойль	100	100
Получено, % сухой газ пропан-пропиленовая фракция бутан-бутиленовая фракция бензин C_5 –195 °С дизельное топливо 195–350 °С тяжелый газойль 350 °С+ кокс (выжигаемый)	 2,9–3,1 5–6 10–12 46–48 18–23 8–10 3,5–4,5	 4,5–5,0 6–8 12–14 48–50 12–18 8–10 4–6

Таблица 4.59. Технико-экономические показатели установок Г-43-107, Г-43-107У и отдельно стоящих установок

Показатели	Г-43-107	Г-43-107У	Отдельно стоящие установки
Расход топлива, кг/т сырья	42	31	112
Расход воды, м^3/т сырья	6	4	15
Капитальные затраты, отн. ед.	1	0,8	1,4
Эксплуатационные затраты, отн. ед.	1	0,9	1,9
Производительность труда, отн. ед.	1	1,2	0,4

Материальный баланс установки Г-43-107, работающей в Москве и других городах России, приведен в табл. 4.58. Технико-экономические показатели комбинированных установок Г-43-107 и Г-43-107У, а также отдельно стоящих установок приведены в табл. 4.59.

Тогда же, в начале 80-х годов, по проектам Грозгипронефтехима и ГрозНИИ появилось новое поколение комбинированных установок – КТ-1, а затем КТ-2 и КТ-3 (см. рис. 4.69), из которых КТ-1 была пущена в г. Павлодаре (Казахстан). Установка эта удачно вписывается в схему завода глубокой переработки нефти (ГПН), дополняя ЛК-6У. Однако практика показала, что входящий в состав КТ-1 блок ВБ имеет ограниченный пробег и часто останавливается на ремонт. Поэтому в дальнейшем он был остановлен.

Установка КТ-2 отличается от КТ-1 тем, что вместо блока ГО в ней предусмотрен блок лГК, преимущества которого были изложены при описании установки Г-43-107У.

Таблица 4.60. Материальный баланс комбинированных установок КТ-1, КТ-2 и КТ-3

Показатели	КТ-1	КТ-2	КТ-3
Взято, %			
мазут	100	100	100
рафинат	–	–	4,9
вакуумный газойль	10,25	–	–
ВСГ	0,69	0,95	0,84
Итого	110,94	100,95	105,74
Получено, %:			
компонент Аи-93	21,51	13,77	18,77
компонент дизельного топлива	25,09	24,24	23,54
стабильный низкооктановый бензин НК – 160 °С	1,93	0,66	2,92
ППФ	2,55	2,1	2,62
ББФ	5,47	4,96	5,41
сырье для технического углеводорода	–	–	13,24
гудрон ГВП (фракция 540 °С+)	–	35,86	–
сырье для коксования	30,0	–	23,1
компонент котельного топлива	7,78	6,3	2,94
гудрон	6,95	–	–
сухой газ на производство H_2	0,66	1,37	1,15
ВСГ	0,39	0,44	0,47
сероводород (в растворе МЭА)	1,08	1,0	1,16
топливный газ	2,64	1,34	2,07
кокс на газификацию	–	–	3,91
кокс выжигаемый	2,61	2,55	2,52
потери	2,05	1,36	1,96
Итого	100,94	100,95	105,74

Установка КТ-3 является альтернативой КТ-1 в том, что блок висбрекинга (ВБ) гудрона здесь заменен блоком термоасфальтизации (ТДА) гудрона. Но, как и установка КТ-2, из-за отсутствия специального катализатора для лГК, а также из-за недостаточного количества исследовательских данных по блоку ТДА установка КТ-3 осталась только в проекте и до сих пор не реализована.

Тем не менее следует привести материальный баланс по всем трем установкам, чтобы сопоставить их проектные показатели (табл. 4.60).

На рис. 4.69 последними показаны две комбинированные установки, запатентованные автором и существующие пока только в проекте. Первая из них (М-1) сочетает гидровисбрекинг (ГВБ) с глубокой вакуумной переработкой (ГВП) и гидроочисткой (ГО) широкой фракции – сырья каталитического крекинга.

Блок гидровисбрекинга (см. также рис. 4.43) включает смешение мазута с водородсодержащим газом (ВСГ), нагрев этой смеси до 440–445 °С и поступление ее в испаритель для отделения паровой фазы от жидкой. Давление в этом блоке 5 МПа.

Жидкая фаза из испарителя дросселируется до давления 0,2 МПа и поступает в горячий сепаратор низкого давления, где отделяется образующаяся паровая фаза, а остаток из сепаратора еще раз дросселируется и поступает в вакуумную колонну. В вакуумной и отгонной колоннах отбирается основное количество

утяжеленного вакуумного газойля (УВГ), который в смеси с продуктом, отогнанным в горячем испарителе низкого давления, нагревается в двух группах теплообменников и вместе с паровой фазой испарителя блока гидровисбрекинга (ГВБ) поступает в реактор гидроочистки, работающий под давлением 5 МПа. Дальше все происходит как в типовой схеме: после реактора – горячий сепаратор высокого давления, охлаждение паровой фазы с отделением ВСГ, подогревом жидкой фазы, ее дросселированием и направлением в ректификационную колонну. Жидкая фаза из горячего сепаратора блока гидроочистки охлаждается в теплообменниках, дросселируется, и образующаяся паровая фаза идет в колонну, а жидкая фаза в смеси с остатком колонны откачивается как готовый гидроочищенный утяжеленный вакуумный газойль.

Такая технология позволяет сократить затраты тепла до 964 кДж/кг мазута (против 1400 кДж/кг мазута для отдельно стоящих установок). Расход топлива на 1 т дистиллятов составит 38,2 кг/т (против 56 кг/т для отдельно стоящих установок). Кратность ВСГ на блоке ГВБ – 500 нм^3/м^3 мазута, а на блоке гидроочистки она будет больше (600–700) за счет того, что дистиллятов меньше, чем мазута.

По сути, комбинированная установка М-1 представляет собой установку для глубокого отбора и гидроочистки УВГ от мазута и может стать дополнением к таким установкам, как Г-43-107.

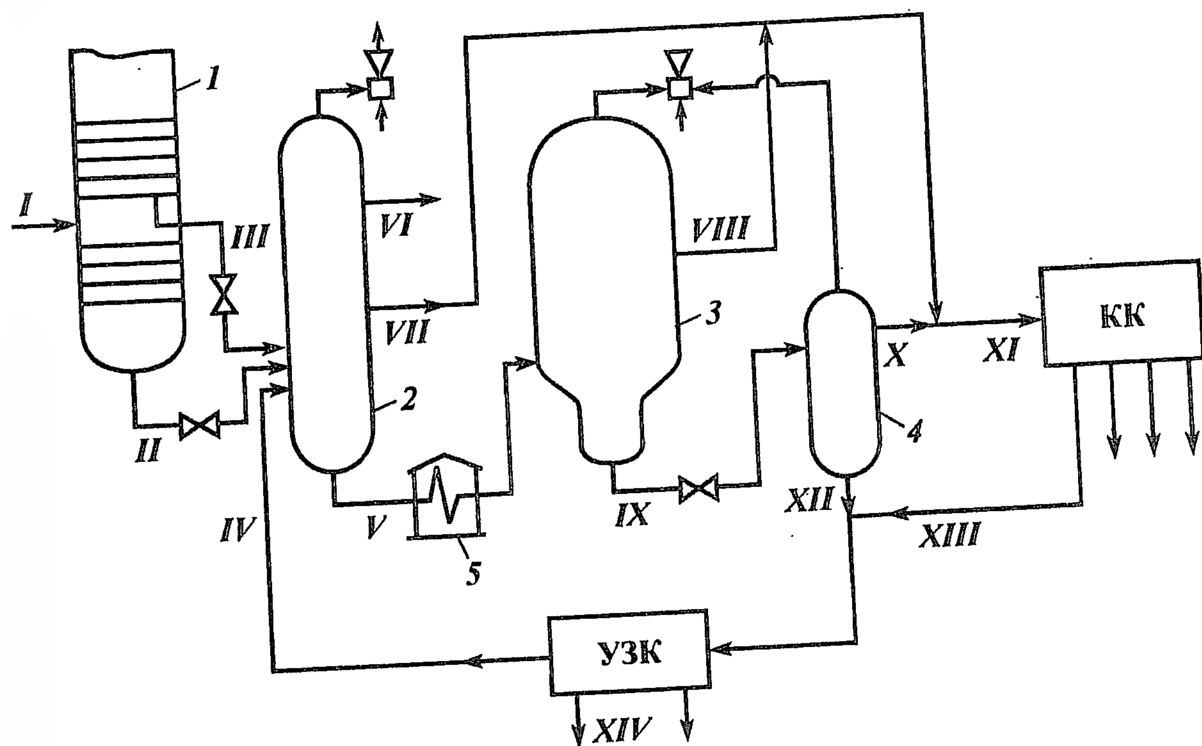


Рис. 4.70. Принципиальная технологическая схема комбинированной установки М-2 (см. рис. 4.69, *з*)

1 – атмосферная колонна; *2* – вакуумный фракционирующий испаритель; *3* – вакуумная колонна; *4* – отгонная колонна гудрона; *5* – печь;
КК – каталитический крекинг; УЗК – установка замедленного коксования;
п о т о к и: *I* – отбензиненная нефть; *II* – мазут; *III* – тяжелая флегма; *IV* – фракция 350–550 °С; *V* – утяжеленный мазут; *VI* – компонент дизельного топлива; *VII* – фракция выше 350 °С; *VIII* – вакуумный газойль 350–500 °С; *IX* – гудрон; *X* – фракция 450–550 °С; *XI* – утяжеленный вакуумный газойль; *XII* – утяжеленный гудрон; *XIII* – тяжелый газойль крекинга; *XIV* – кокс

Последняя из КУ на рис. 4.69 (М-2) – это вариант КТ-3, где вместо неосвоенного процесса термодеасфальтизации (ТДА) включен освоенный процесс коксования (ЗК). Принципиальная схема такой комбинированной установки показана отдельно на рис. 4.70.

Утяжеленный мазут после вакуумного фракционирующего испарителя нагревается в печи и поступает в вакуумную колонну, где отбирается основное количество вакуумного газойля, а остаток идет в отгонную колонну гудрона. В отгонной колонне гудрона отбирается утяжеленный вакуумный газойль, который смешивается с основным потоком вакуумного газойля и к нему же добавляется фракция выше 350 °С из вакуумного фракционирующего испарителя. Вся эта смесь идет на установку каталитического крекинга, где получают все традиционные продукты. Из этих продуктов тяжелый газойль 350–440 °С подкачивается к утяжеленному гудрону, и эта смесь идет на установку замедленного коксования.

Кокс и светлые дистилляты уходят с установки, а тяжелый газойль как рециркулят поступает на вход вакуумного фракционирующего испарителя и вместе с мазутом подвергается ректификации на упомянутые уже фракции. Это и есть резерв увеличения количества сырья крекинга.

Три примера комбинированных установок третьего типа (для получения масел и парафинов) показаны на рис. 4.71.

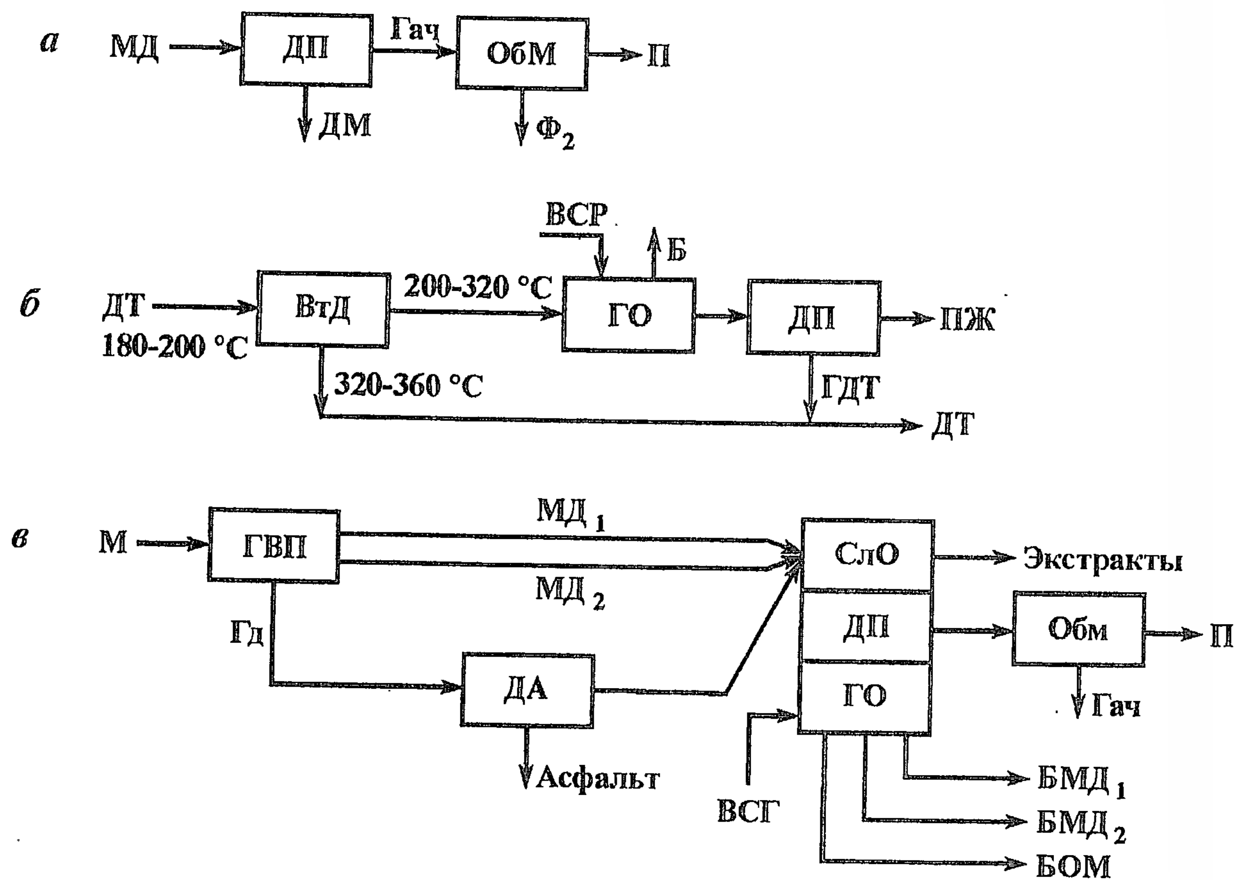


Рис. 4.71. Блок-схемы масляных комбинированных установок:
а – ДП; *б* – "Парекс"; *в* – КМ-2;
ОбМ – обезмасливание; ВтД – вторичная перегонка дизельного топлива;
МД – масляный дистиллят; ПЖ – парафин жидкий; П – парафин твердый; БДМ – базовое дистиллятное масло; БОМ – базовое остаточное масло; ДМ – депарафинированное масло; $Ф_2$ – фильтрат; ГДТ – гидроочищенное дизельное топливо; остальные обозначения – см. рис. 4.67 и 4.68

Первая из них – КУ депарафинизации-обезмасливания (ДП-ОбМ), широко применяемая в технологии производства масел. В основе такого комбинирования лежит общность используемого кетон-ароматического растворителя (метилэтилкетон – толуол) и общность для двух процессов такого важного узла, как фильтровальное отделение. На блоке депарафинизации (ДП) в две ступени фильтрования получают депарафинированное масло (ДМ) и гач (концентрат твердых парафинов), который поступает на блок ОбМ, где из него еще двойным фильтрованием выделяют твердый парафин (П), а фильтрат обезмасливания, содержащий легкие парафины, в масла не возвращается, а идет на крекинг.

Вторая установка объединяет три процесса – вторичную перегонку дизельного топлива, гидроочистку фракции 200–320 °С и ее депарафинизацию (комплекс "Парекс"). Схема этого процесса была приведена на рис. 4.38 и там же даны все данные по блокам ГО–ДП.

Наконец, третья из этих комбинированных установок – КМ-2 – это сложный комплекс установок (масляный завод). Она объединяет шесть процессов, рассмотренных нами ранее (см. рис. 4.2, 4.49, 4.51, 4.54 и 4.56 и соответствующие им разделы). На этой установке из мазута получают асфальт, экстракты селективной очистки дистиллятов и деасфальтизата, твердый парафин, гач обезмасливания, базовые дистиллятные масла ($БДМ_1$ и $БДМ_2$) и базовое остаточное масло (БОМ). Комбинирование такого числа процессов стало возможным на основе общности растворителей и многих технологических приемов очистки масляных фракций.

Как следует из этого краткого обзора, в комбинированные установки совершенно не входят термодеструктивные процессы (ТДП) из-за нестыковки их с термокаталитическими процессами (ТКП) по срокам пробега. Тенденции глубокой переработки нефти, тем не менее, вынудят осуществлять комбинирование ТДП с ТКП, поскольку они связаны большими ресурсами дистиллятного сырья.

За рубежом комбинирование шло примерно такими же путями, и установки типа Г-43-107 или К-1 используются там давно. Но есть и успехи в использовании ТДП, примерами которых являются приведенные на рис. 4.72 схемы.

Первая из них (ЗКУ-1) сочетает обычную установку типа КТ-1 с деасфальтизацией гудрона и вовлечением деасфальтизата на крекинг, экстракцией АрУ из тяжелого газойля крекинга и производством водорода из сухого газа ГФУ.

Включение в схему освоенного промышленностью процесса деасфальтизации позволяет из гудрона удалить асфальтены (на кокс или битум), а деасфальтизат вовлечь в сырье крекинга. Экстракция ароматики из тяжелого газойля крекинга позволяет получить ценное сырье для нефтехимии и рафинат, являющийся хорошим компонентом котельных топлив.

Вторая из установок (ЗКУ-2) – это нечто среднее между Г-43-107 и КТ-1, но дополненная тремя блоками – блоком гидроочистки тяжелого газойля крекинга (вернее, гидродеароматизации, так как этот газойль содержит большое количество ароматики), и блоком деметаллизации катализатора крекинга путем извлечения ценных металлов и блоком производства водорода из сухого газа крекинга.

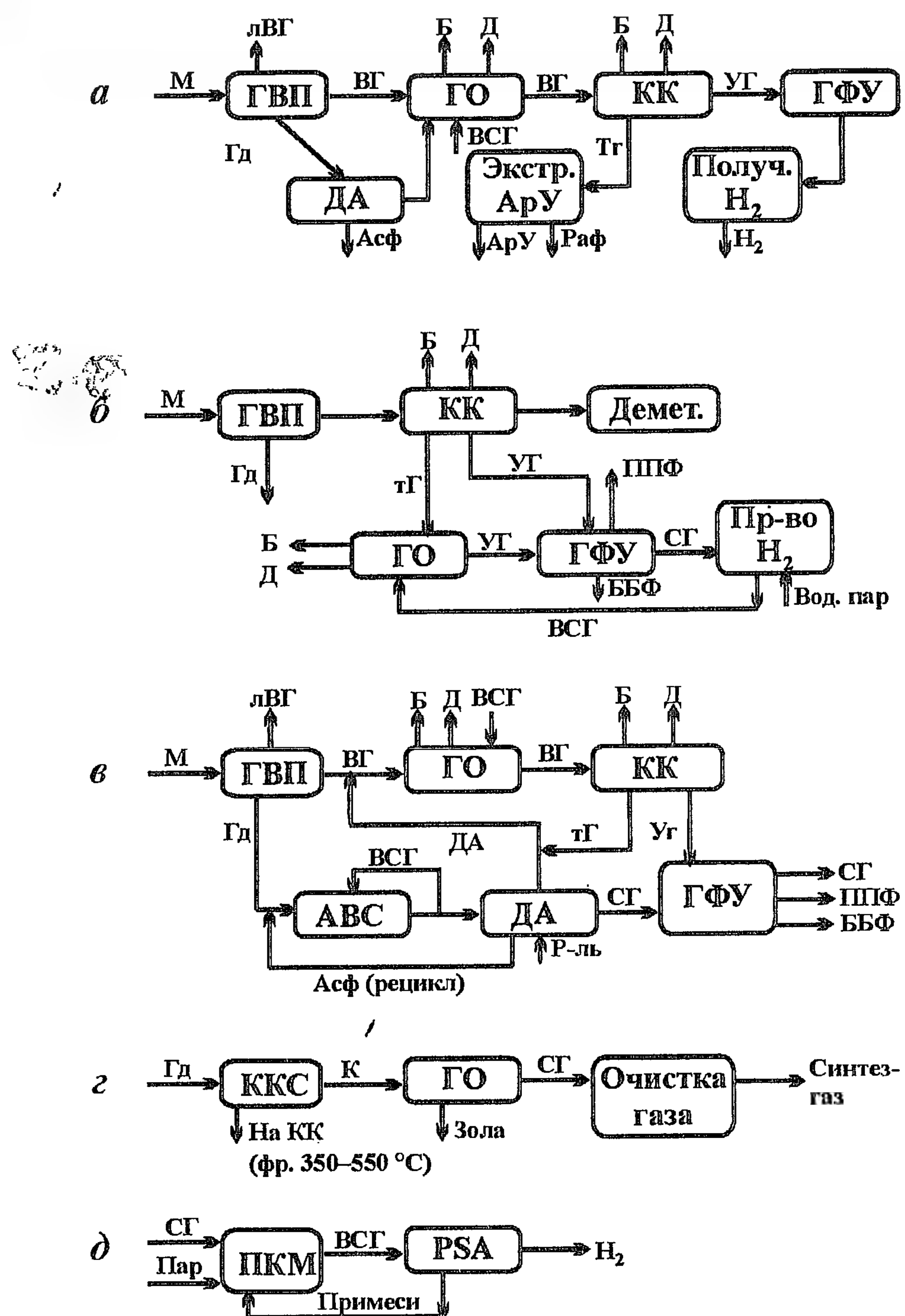


Рис. 4.72. Блок-схемы зарубежных комбинированных установок (ЗКУ):
а – ЗКУ-1; *б* – ЗКУ-2; *в* – ЗКУ-3; *г* – ЗКУ-4; *д* – ЗКУ-5
Демет. – деметаллизация катализаторов; АВС – крекинг асфальтовых остатков; ПКМ – паровая конверсия метана; PSA – адсорбционная очистка водорода; остальные обозначения – см. рис. 4.67 и 4.68

Третий вариант (ЗКУ-3) сочетает в себе установку типа КТ-1 с процессом крекинга асфальтеновых остатков АВС ("Асфальтеник Боттом Крекинг"), разработанным фирмой "Чиеда" в Японии, и с процессом деасфальтизации продукта АВС и направлением деасфальтизата на крекинг.

Четвертый вариант (ЗКУ-4) – это уже знакомый комбинированный процесс "Флексикокинг" (см. рис. 4.33), сочетающий в себе процесс коксования в кипящем слое (ККС) с газификацией мелкосферического кокса и получением при этом золы, богатой ценными металлами, и синтез-газа ($CO+H_2$), который здесь

же проходит очистку от вредных примесей. Продукты, получаемые на этой установке, являются сырьем для процессов:

- каталитического крекинга (фракция 350–500 °С коксования);
- получения моторных топлив из очищенного синтез-газа;
- получения ванадия и никеля из золы газификации кокса.

Пятый вариант (ЗКУ-5), очень распространенный за рубежом (более 100 установок), – это комбинирование паровой конверсии метана с адсорбционной очисткой 95–98 %-го ВСГ до водорода чистотой 99,8 % процессом "PSA". Получаемые при очистке примеси возвращаются на блок ПКМ для конверсии их в ВСГ.

В заключение обзора комбинированных установок приведем еще одно сочетание установки термовисбрекинга с каталитическим крекингом, показанное на рис. 4.73. На рис. 4.73, *б* показана общая блок-схема КУ, а на рис. 4.73, *а* –

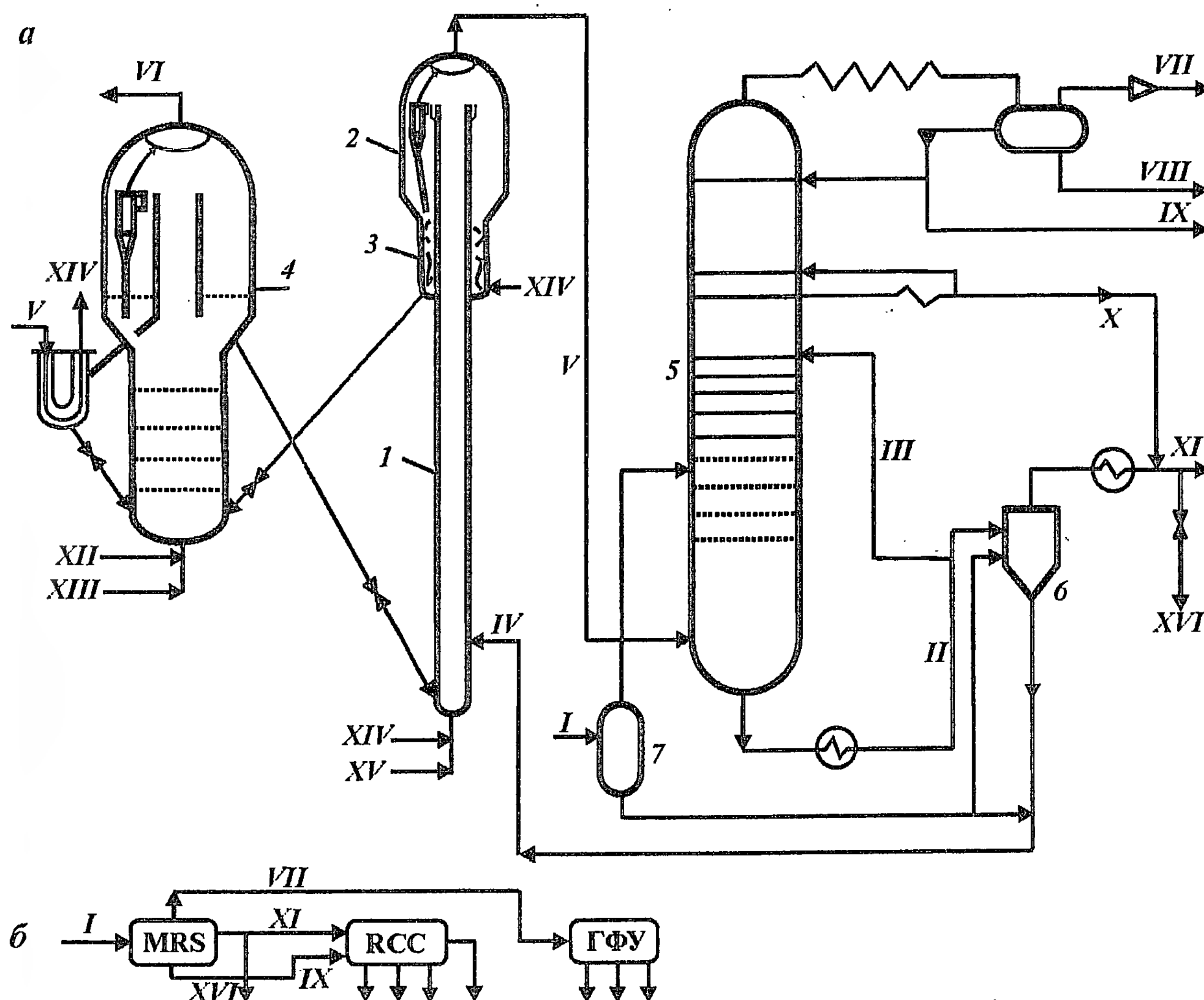


Рис. 4.73. Принципиальная схема установки MRS (*а*) и блок-схема ее комбинирования с установкой RCC (см. рис. 4.19) (*б*):

1 – реактор; *2* – отстойная зона; *3* – отпарная секция; *4* – регенератор; *5* – ректификационная колонна; *6* – промежуточная емкость; *7* – разделительная емкость;

п о т о к и: *I* – мазут; *II* – вторичный мазут; *III* – нижнее циркуляционное орошение; *IV* – подогретый вторичный мазут в реактор; *V* – продукты реакции (термовисбрекинга); *VI* – дымовой газ; *VII* – углеводородный газ; *VIII* – конденсат водяного пара; *IX* – нафта; *X* – фракция 240–350 °С; *XI* – очищенный от металлов мазут на установку RCC; *XII* – горячий воздух; *XIII* – свежий воздух; *XIV* – водяной пар; *XV* – вода; *XVI* – очищенный мазут в парк

принципиальная схема только блока термовисбрекинга, так как установка крекинга RCC была приведена ранее (см. рис. 4.19).

Установка термовисбрекинга, названная MRS ("Металл Ремувэл Систем"), имеет схему реакторно-регенераторного блока, сходную со схемой такого крекинга, но вместо катализатора в нем циркулирует инертный микросферический носитель. На этом носителе адсорбируются все тяжелые фракции мазута (включая металлсодержащие), и очищенный от них мазут направляется на крекинг RCC (*XI*). Адсорбированные же на инертном носителе вещества выжигаются в регенераторе (кроме металлов). Металлы же при накоплении их на носителе свыше 20–30 г/кг выводятся из системы с инертным носителем путем непрерывной замены части его на свежий, причем "металлизованный" носитель идет на извлечение металлов.

4.10.3. ПОТОЧНЫЕ СХЕМЫ СОВРЕМЕННЫХ НПЗ

Они базируются на комбинированных установках, причем все три типа нефтеперерабатывающих заводов: неглубокой, глубокой и масляной переработки.

НПЗ неглубокой переработки – это, по сути, установка ЛК-6У с добавлением к ней трех процессов: депарафинизации гидроочищенного дизельного топлива процессом "Парекс", изомеризации легкой бензиновой фракции НК-62 и окисления мазута (если он смолистый) с целью получения битума.

НПЗ глубокой переработки нефти показан на рис. 4.74, *а*. Он скомпонован из двух комбинированных установок – ЛК-6У и КТ-1, позволяющих глубоко перерабатывать нефть. Для того чтобы увеличить ассортимент ценных продуктов завода, добавляются еще 6–7 отдельных процессов: "Парекс", алкилирование, гидродеароматизация, производство технического углерода или экстракция ароматики, окисление гудрона и замедленное коксование.

Таким образом, завод будет производить:

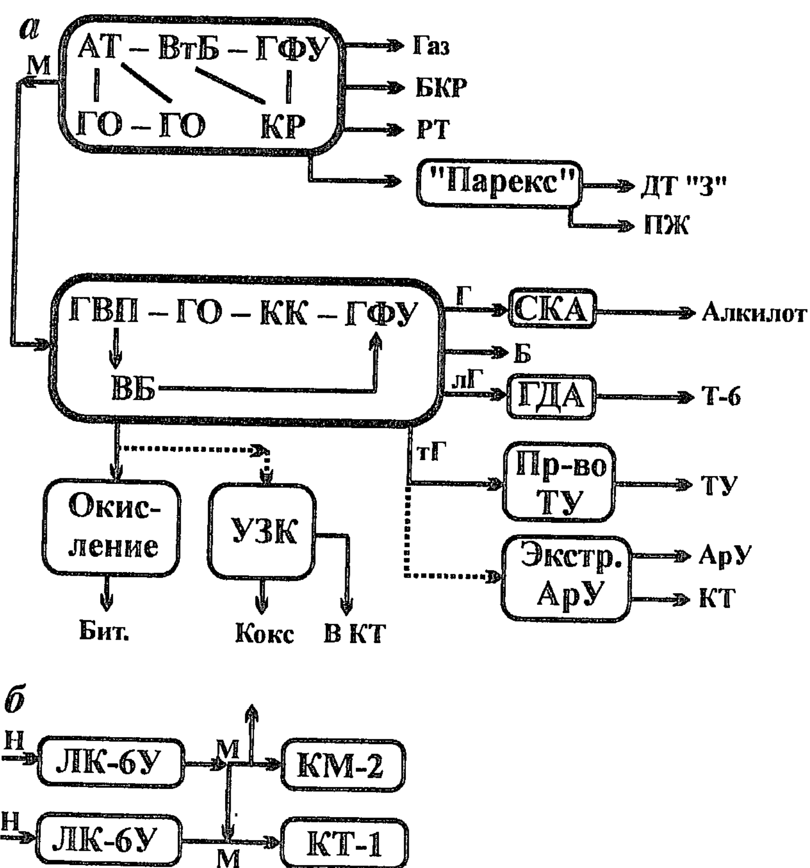


Рис. 4.74. Блок-схемы топливного НПЗ глубокой переработки (*а*) и топливно-масляного НПЗ на базе трех комбинированных установок (*б*):

СКА – сернокислотное алкилирование; ГДА – гидродеароматизация; остальные обозначения – см. рис. 4.67 и 4.68

- предельный углеводородный газ C_1–C_2 и C_3–C_4 раздельно или вместе;
- непредельный углеводородный газ C_1–C_2, фракции C_3 (ППФ) и C_4 (ББФ) и фракцию C_{5+} как компонент бензина;
- бензин каталического риформинга;
- бензин каталического крекинга;
- алкилбензин (высокооктановый компонент);
- реактивное (сверхзвуковое) топливо Т-6;
- дизельное топливо марки "З";
- жидкий парафин C_{10}–C_{18};
- технический углерод;
- высокомолекулярные ароматические углеводороды C_{20}–C_{30};
- компонент котельных топлив;
- битум;
- кокс.

Еще больший ассортимент будет производить завод топливно-масляного профиля, состоящий из трех комбинированных установок (рис. 4.74, *б*) – ЛК-6У, КТ-1 и КМ-2, перерабатывающих два типа нефтей – топливную и масляную, поступающие соответственно на две установки ЛК-6У. Топливный мазут будет поступать на КТ-1, а масляный – на КМ-2, причем поскольку масел требуется мало и производительность КМ-2 по мазуту составляет около 3 млн т/год, то остальное количество мазута (примерно 3 млн т/год) будет частично подаваться на КТ-1, а частично откачиваться с установки.

4.11. ПОЛУЧЕНИЕ ТОВАРНЫХ ТОПЛИВ И МАСЕЛ

Это технологическая стадия приготовления топлив или масел, отвечающих по всем показателям требованиям ГОСТ, на основе фактически имеющихся в наличии на данном НПЗ дистиллятов первичного и вторичного происхождения и базовых масел, т.е. это завершающая стадия технологии, обеспечивающая отгрузку стандартных топлив или масел потребителям.

Сущность этой технологии заключается в компаундировании отдельных компонентов по заданной рецептуре и ввод необходимых присадок.

Компаундирование, в свою очередь, позволяет получать требуемый ассортимент стандартных нефтепродуктов по сезонам при возможных колебаниях состава нефтей или режимов работы технологических установок.

Заводское компаундирование включает три этапа:

- расчет рецептуры компаунда (смеси);
- приготовление контрольного лабораторного образца и его детальный анализ;
- приготовление товарного образца (партии) нефтепродукта.

4.11.1. РАСЧЕТ РЕЦЕПТУРЫ

Расчет ведется по основным из нормируемых физико-химических свойств с использованием правила аддитивности (для свойств, подчиняющихся этому правилу) или по эмпирическим формулам и номограммам (для свойств, не подчиняющихся правилу аддитивности). Перечислим кратко эти свойства.

Подчиняются правилу аддитивности следующие свойства:

1) плотность ρ_4^{20} (кг/м^3). Плотность смеси определяют по уравнению (при постоянной температуре):

$$\rho_{см} = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2 + \ldots + \rho_n x_n,$$

где $\rho_{см}$, ρ_1, ρ_2 и ρ_n – относительные или абсолютные плотности смеси и компонентов смеси 1, 2, ..., n; $x_1, x_2, \ldots, x_n$ – объемные или молекулярные доли тех же компонентов, причем $x_1 + x_2 + \ldots + x_n = 1$;

2) коэффициент лучепреломления $n_д^{20}$ определяется подобным по форме уравнением:

$$(n_д^{20})_{см} = (n_д^{20})_1 U_1 + (n_д^{20})_2 U_2 + \ldots + (n_д^{20})_n U_n,$$

где индексы при $n_д^{20}$ (см, 1, 2, ..., n) относятся к смеси и компонентам 1, 2, ..., n соответственно; U_1, U_2, U_n – объемные доли компонентов 1, 2, ..., n, причем $U_1 + U_2 + \ldots + U_n = 1$;

3) фракционный состав. Он рассчитывается по ГОСТ или ИТК следующим образом:

а) должны быть известны в графической или табличной форме фракционные составы по ГОСТ или ИТК продуктов, которые смешиваются ($П_1$ и $П_2$);

б) должна быть задана доля каждого продукта в смеси – m_1 и m_2;

в) принимают температуру t_1, близкую к началу кипения наиболее легкого продукта (допустим, это продукт $П_1$), и при этой температуре находят выходы фракций обоих продуктов – $В_1^1$ и $В_2^1$ [в % (об.), если расчет ведется по ГОСТ, или в % (мас.), если расчет ведется по ИТК];

г) рассчитывают при t_1 выход фракций в смешанном продукте:

$$В_{см}^1 = В_1^1 m_1 + В_2^1 m_2;$$

д) расчет повторяют при t_1, t_2, …, t_n (близкой к концу кипения тяжелого продукта, например продукта $П_2$) и находят, соответственно, $В_1^2$, $В_1^3$, ..., $В_1^n$, $В_2^2$, $В_2^3$, ..., $В_2^n$ и после этого находят:

$$В_{см}^2 = В_1^2 m_1 + В_2^2 m_2$$

$$В_{см}^3 = В_1^3 m_1 + В_2^3 m_2$$

....

$$В_{см}^n = В_1^n m_1 + В_2^n m_2;$$

е) по точкам $В_{см}^1$ и t_1, $В_{см}^2$ и t_2, $В_{см}^3$ и t_3, …, $В_{см}^n$ и t_n строят кривую фракционного состава (ГОСТ или ИТК) или составляют таблицу этого состава;

4) групповой углеводородный состав в массовых долях (по аналогии с уравнением для плотности);

5) теплота сгорания (высшая и низшая) также рассчитывается в массовых долях, так как является функцией группового углеводородного состава;

6) содержание примесей в нефти и нефтепродуктах – серы, азота, кислорода, металлов (ванадия, никеля и др.);

7) цетановое число, так как оно прямо зависит от группового углеводородного состава.

Не подчиняются правилу аддитивности следующие свойства:

1) давление насыщенного пара, которое чаще всего находят по номограмме или экспериментально;

2) вязкость кинематическая, условная и динамическая. Определяется по эмпирическим формулам и номограммам, но окончательно определяется экспериментально, причем чем ближе значения вязкости компонентов, тем точнее расчет для смеси;

3) индекс вязкости;

4) характерные температуры: вспышки, помутнения, застывания, размягчения, плавления, начала кристаллизации, воспламенения, самовоспламенения, каплепадения;

5) октановое число (расчет ведется по эмпирическим формулам);

6) теплота испарения (часть тепла идет на нагрев до температуры испарения высококипящих компонентов);

7) цвет нефтепродуктов;

8) глубина проникновения иглы (пенетрация) для битумов;

9) растяжимость (дуктильность) битумов;

10) коксуемость по Конрадсону;

11) высота некоптящего пламени;

12) коэффициент фильтруемости дизельных топлив;

13) кислотность и кислотное число;

14) щелочное число масел;

15) иодное число топлив;

16) содержание фактических смол;

17) испаряемость бензинов;

18) индукционный период бензинов;

19) зольность топлив и масел;

20) удельная электропроводимость масел;

21) содержание механических примесей и воды;

22) термостабильность реактивных топлив и термоокислительная стабильность масел;

23) коррозия на медной пластине (для топлив) и на пластине свинца (для масел).

Эти свойства необходимо учитывать приступая ко второму этапу – приготовлению контрольного образца топлива или масла

4.11.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОНТРОЛЬНОГО ОБРАЗЦА

По рассчитанной рецептуре в лабораторных условиях готовят малый образец (500 мл) и его анализируют по 4–6 основным физико-химическим свойствам, набор которых для каждого нефтепродукта свой:

- для бензина – это фракционный состав, октановое число и содержание серы;
- для реактивных топлив – это плотность, кинематическая вязкость, содержание ароматических углеводородов, серы и температура начала кристаллизации;
- для дизельных топлив – это фракционный состав, кинематическая вязкость, содержание серы и температура застывания;
- для масел – это вязкость (при 50 °С или 100 °С), индекс вязкости, коксуемость, кислотное и щелочное числа, зольность и другие эксплуатационные показатели.

Если хотя бы один из этих показателей не удовлетворяет ГОСТу, рецептуру корректируют и анализ повторяют. Так продолжают до тех пор, пока будут обеспечены все требования норм по ГОСТ (по крайней мере, по перечисленным выше показателям).

После этого готовят окончательный лабораторный образец в количестве 3–5 л, вводят в него присадки, после чего образец окончательно испытывают уже по всем показателям ГОСТ и методам квалификационной оценки качества.

Если образец по всем показателям отвечает требованиям, то подобранную рецептуру выдают в цех для приготовления товарной партии топлива.

4.11.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТОВАРНОЙ ПАРТИИ ТОПЛИВА

Приготовление ведется на основе рецептуры контрольного (окончательного) образца, при этом существует по крайней мере три технологии промышленного компаундирования, показанные на рис. 4.75.

Схема периодического действия (рис. 4.75, *а*). Компоненты $К_1$, $К_2$, $К_3$ и т.д. и все необходимые присадки закачиваются в общий резервуар,

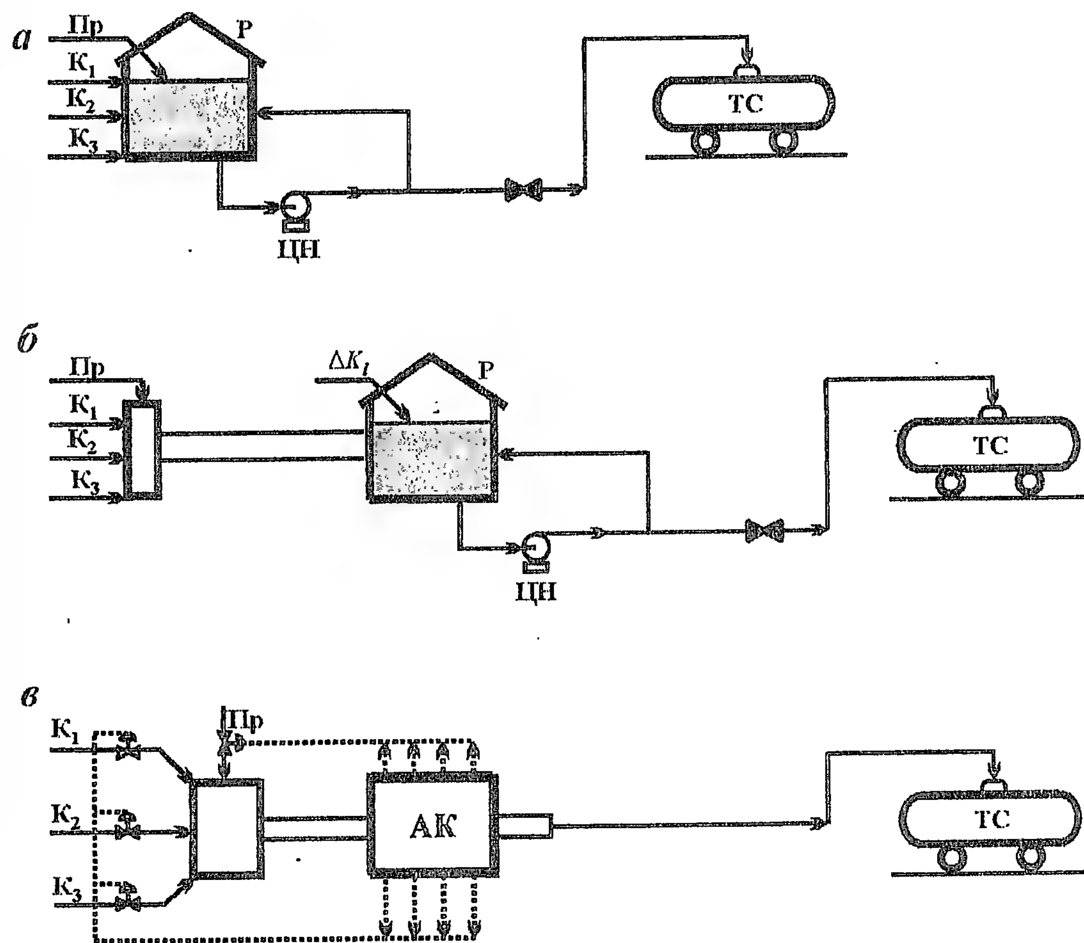


Рис. 4.75. Промышленные схемы компаундирования топлив:
а – периодического действия; *б* – с частичным смешением в трубопроводе; *в* – с полным и непрерывным смешением в трубопроводе и автоматической коррекцией качества в потоке;
Р – резервуар; ЦН – циркуляционный насос; ТС – транспортное средство; АК – автоматы качества в потоке; $К_1$–$К_3$ – компоненты топлив; Пр – присадки; $ΔК_i$ – корректирующие компоненты

где при помощи насоса содержимое циркулирует, интенсивно перемешиваясь до образования гомогенной смеси. После этого делается контрольный анализ содержимого резервуара, и, если он удовлетворителен, топливо отгружается в транспортное средство (цистерну, танкер или магистральный трубопровод).

Схема с частичным смешением в трубопроводе (рис. 4.75, *б*). Все компоненты подаются в трубопровод до резервуара, смешиваются в этом трубопроводе и поступают в резервуар. В нем также насосом производят циркуляцию содержимого и доводят его до полной гомогенности. Делают анализ содержимого резервуара; если требуется, то в резервуар вводят корректирующие добавки компонентов, исправляя анализ и доводя его до удовлетворительного. После этого образец топлива отгружается в транспортное средство.

Схема с полным и непрерывным смешением в трубопроводе и автоматической коррекцией качества в потоке (рис. 4.75, *в*). Дозировка компонентов производится через клапаны-регуляторы по сигналам от анализаторов качества в потоке (АК). Обычно это анализы фракционного состава, октанового числа, кинематической вязкости, содержания серы, температуры вспышки и др. (в зависимости от вида нефтепродукта). Отгрузка ведется непрерывно ("с хода").

Схемы, показанные на рис. 4.75, *а* и *б*, применяются на старых НПЗ, а схема, приведенная на рис. 4.75, *в* – на новых современных НПЗ и обычно управляется от ЭВМ.

Для функционирования схемы "*в*" важны:

- наличие надежных анализаторов качества в потоке;
- наличие надежных и точно дозирующих исполнительных механизмов (клапаны, дозаторы присадок и др.);
- программное обеспечение управляющей ЭВМ.

4.11.4. ПРИСАДКИ К ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ

Присадки играют важную роль при приготовлении товарных нефтепродуктов, и их дозировка должна быть точной, поскольку они вводятся в малых количествах.

Присадки – это химические соединения, малые количества которых способны резко улучшать одно или несколько эксплуатационных свойств топлив или масел.

При этом они должны:

- не ухудшать другие свойства топлив или масел;
- хорошо растворяться в нефтепродукте;
- сохранять свои свойства в любых эксплуатационных условиях;
- быть совместимыми с другим присадками;
- быть дешевыми и доступными.

Число различных присадок очень велико, они классифицируются по принципу действия, причем поскольку топлива и масла предназначенны для разных целей, то для них используются присадки, различающиеся по своему принципу действия.

Присадки к топливам. По назначению насчитывается восемь типов присадок к топливам:

- присадки, улучшающие горение топлив (антидетонаторы; повышающие цетановое число; антидымные присадки);
- антиокислительные присадки, сохраняющие свойства топлив при хранении (длительном контакте с воздухом);
- противоизносные присадки, повышающие смазывающую способность топлив при их насосной подаче;
- противокоррозионные присадки и ингибиторы коррозии;
- присадки, улучшающие низкотемпературные свойства топлив, т.е. понижающие их температуру застывания (депрессаторы);
- моющие присадки, которые предотвращают смолистые отложения на деталях топливной аппаратуры и цилиндров двигателя;
- антистатические присадки, придающие топливу электропроводимость;
- красящие присадки, применяемые для окрашивания бензинов разных марок (сортов).

К присадкам, улучшающим горение топлива, относят антидетонаторы, повышающие цетановое число и полноту сгорания топлив.

Антидетонаторы – это тетраэтилсвинец (ТЭС), тетраметилсвинец (ТМС) и соединения марганца – циклопентадиенилтрикарбонил марганца (ЦТМ). ТЭС – один из старейших антидетонаторов (применяется уже более 50 лет). Этиловая жидкость ТЭС представляет собой бесцветную, прозрачную и очень токсичную жидкость тяжелее воды. Кипит при 200 °С с разложением. Способность ТЭС предотвращать детонацию была нами рассмотрена ранее (в разделе о бензинах) и там же, в силу большой токсичности ТЭС, говорилось о том, что применение этого антидетонатора все более ограничивается. Выработка этилированных (содержащих ТЭС) бензинов больше всего сокращена в США (там их вырабатывается не более 10 % от общего количества бензинов), а в остальных странах выработка этилированных бензинов составляет от 60 до 30 %.

Значительно реже применяются присадки ТМС и ЦТМ, однако присадка ЦТМ вошла в последний российский ГОСТ на бензины марок "Премиум" и "Супер". По своей эффективности эта присадка не уступает ТЭС, а токсичность ее примерно в 300 раз меньше, но присадка ЦТМ образует отложения, препятствующие нормальной работе свечей зажигания. Этот недостаток преодолевается химической модификацией присадки.

Присадки, повышающие цетановое число дизельных топлив, – это соединения, способные ускорять процесс предпламенного окисления топлива и этим облегчать его самовоспламенение. В качестве таких присадок применяют изопропилнитрат, амилнитрат и циклогексилнитрат, которые увеличивают цетановое число на 10–12 пунктов при добавлении присадок в количестве несколько десятых долей процента. В нашей стране наибольшее применение получил изопропилнитрат.

Присадки, повышающие полноту сгорания топлив, предназначены для того, чтобы уменьшить образование отложений на стенках

камер сгорания и тем самым уменьшить содержание токсичных продуктов неполного сгорания топлива, детонацию и неуправляемое воспламенение. В качестве такой присадки к этилированным бензинам применяют трикрезилфосфат в количестве 0,012–0,015 %.

В газотурбинных и котельных установках применяются тяжелые топлива, а при их сжигании возникает опасность ванадиевой коррозии. Для борьбы с ней используют соединения бария, кальция, кремния, алюминия, магния, фосфора и цинка в количестве нескольких сотых долей процента. При эксплуатации двигателей в трудновентилируемых местах (шахты, карьеры, штольни) выбрасываемые с отработавшими газами оксид углерода, твердые углеродистые частицы и другие токсичные вещества могут накапливаться и вызывать нежелательные последствия. Для предотвращения этого добавляют к топливам "противодымные" присадки, в качестве которых применяют соединения бария, кальция, стронция или марганца. Наиболее эффективны соединения бария, которые добавляют к дизельным топливам в количестве нескольких сотых долей процента.

Присадки, сохраняющие свойства топлив при хранении, – это антиокислители, деактиваторы и биоцидные присадки.

Антиокислители предотвращают окисление нестабильных веществ в топливах, разрушая активные пероксидные радикалы с образованием малоактивных продуктов. Обрыв цепей окислительных реакций углеводородов и неуглеводородных примесей позволяет затормозить процесс окисления топлива, увеличить индукционный период окисления. В этилированные авиабензины в качестве антиокислителя вводят *н*-оксидифениламин в количестве 0,004–0,005 % (мас.), который, главным образом, предотвращает окислительный распад ТЭС.

Основной задачей антиокислителя в автомобильных бензинах является торможение окисления непредельных углеводородов, а если они этилированы, то и предотвращение окислительного распада ТЭС. В качестве антиокислителей автобензинов используют тот же *н*-оксидифениламин (0,008–0,1 %), древесно-смоляной антиокислитель (0,065–0,13 %) или ФЧ-16 (0,05 %). Антиокислители начали применять и для улучшения качества реактивных топлив, особенно полученных гидроочисткой или глубоким гидрированием. В результате термическая стабильность этих топлив сохраняется в течение нескольких лет.

Деактиваторы предотвращают каталитическое действие металлов на окисление топлив и тем самым уменьшают расход антиокислительных присадок. Их добавляют в количестве тысячных долей процента.

Биоцидные присадки подавляют вредную деятельность микроорганизмов, которые способны ухудшать некоторые свойства топлив в районах с тропическим климатом, в условиях высокой температуры и влажности воздуха. Образование микробиологических масс на поверхности раздела топлива с водой и повышение коррозионной агрессивности водного слоя приводит к забиванию фильтров, коррозии топливных баков и разрушению защитных покрытий.

Противоизносные присадки, повышающие смазывающую способность топлива, применяются для топлив, дозировка которых производится с помощью плунжерных насосов-дозаторов. Смазка трущихся плунжерных пар осуществляется самим топливом, и при недостаточной его вязкости износ плунжерных пар может быть существенным.

Противоизносными свойствами обладают многие поверхностно-активные вещества. Эффективны также некоторые антиокислители и жирные кислоты. Для улучшения противоизносных свойств гидроочищенных топлив (в частности, топлива РТ) применяют присадку К в количестве 0,003– 0,007 %.

Противокоррозионные присадки и ингибиторы коррозии разработаны для подавления как химической, так и электрохимической коррозии деталей топливной аппаратуры. Присадки щелочного типа нейтрализуют кислые продукты сгорания сероорганических соединений, а присадки с поверхностно-активными свойствами защищают от электрохимической коррозии. В качестве таких присадок рекомендованы амины, нафтенаты металлов, амонийные соли некоторых кислот и др. В частности, к дизельным топливам добавляют нефтяные сульфонаты, нейтрализованные мочевиной (присадка БМП, добавление которой в количестве 0,004 % позволяет резко улучшить защитные свойства топлива). Некоторые многофункциональные присадки (антиокислитель ФЧ-16, присадка К и др.), добавляемые к топливам, обладают и противокоррозионными свойствами.

Присадки, улучшающие низкотемпературные свойства топлив, – это депрессаторы, антиобледенители и присадки, препятствующие образованию кристаллов льда в топливах.

Депрессорные присадки призваны понизить температуру помутнения и застывания топлив с тем, чтобы расширить эксплуатационные возможности топлив, т.е. для придания ему текучести (транспорт, заправка в баки, прокачиваемость к двигателю) при низких температурах. Такие топлива, как дизельные, газотурбинные и котельные, нуждаются в подобных присадках. Наиболее эффективная депрессорная присадка – это сополимер этилена с винилацетатом (севилен), при введении 0,02–0,1 % которой температура застывания дизельного топлива снижается на 20–30 °С (при неизменной температуре помутнения). При этом улучшается прокачиваемость и фильтруемость топлива даже при температурах ниже температуры помутнения. Примерно такова же эффективность введения этой присадки в котельные топлива.

Антиобледенительные присадки призваны предотвращать отложения льда на поверхности карбюраторов (особенно в авиации) и тем самым не допускать перебоев в работе, вплоть до полной остановки. Эффективные способы борьбы с обледенением карбюраторов при интенсивном испарении бензина и, соответственно, резком охлаждении карбюратора – это добавление к бензинам спиртов или гликолей, а также поверхностно-активных веществ, образующих защитные пленки на кристаллах льда и металлических деталях. Используют эти присадки за рубежом, в странах с морским климатом. В топливах при низких температурах могут образовываться кристаллики льда, которые откладываясь на фильтрах, могут вызвать перебои в работе двигателя и создавать аварийную ситуацию. Для реактивных топлив в качестве присадок, предотвращающих выпадение кристалликов льда, нашли применение этилцеллозольв и тетрагидрофурфуриловый спирт, которые добавляют в топливо перед самым его использованием в количестве 0,1–0,3 %, и это обеспечивает фильтрование топлива без засорения фильтра до минус 50 °С.

М о ю щ и е п р и с а д к и препятствуют образованию смолистых отложений на деталях топливной аппаратуры и цилиндров двигателя и смывают их со стенок трубопроводов и цилиндров.

Но более широко используют д и с п е р г и р у ю щ и е п р и с а д к и (д и с п е р г е н т ы), предотвращающие засорение топливной аппаратуры нерастворимыми продуктами химических превращений топлив. Присадки такого типа эффективны в реактивных, дизельных и более тяжелых топливах. Диспергирующие присадки удерживают продукты окисления углеводородов и неуглеводородных примесей в коллоидном состоянии, препятствуют коагуляции образовавшихся твердых частиц и их осаждению и часто переводят в раствор уже выпавшие осадки. Диспергенты способствуют сохранению твердых продуктов окисления в растворе, но они не предотвращают самого окисления. Поэтому для получения высокого эффекта диспергенты применяют совместно с антиокислителями. Такие присадки называют стабилизаторами-диспергентами.

Продукты окисления могут образовываться в топливах также при хранении и транспортировании при обычных температурах; они дают студенистые отложения продуктов коррозии и воды. Удаление таких отложений связано с большими трудностями. Резкому снижению осадкообразования способствуют нафтенаты и сульфонаты бария и кальция при введении их в количестве до 0,1 %.

А н т и с т а т и ч е с к и е п р и с а д к и увеличивают электропроводимость топлив и таким образом препятствуют накоплению в нем статического электричества. Удельная электропроводимость обычных товарных реактивных топлив составляет от 0,1 до 5 пСм. Добавив в топливо антистатик, эту величину можно увеличить до 35–50 пСм. Тогда заряды статического электричества быстро рассеиваются, и опасность взрыва ликвидируется. В качестве антистатика широкую известность получила присадка АСА-3 фирмы "Шелл", при введении которой в количестве 0,000075 % достигается хороший эффект по увеличению электропроводимости топлива.

К р а с я щ и е п р и с а д к и (красители) добавляются только к этилированным бензинам, чтобы предостеречь потребителей от неправильного использования таких бензинов.

Все красящие вещества бензинов хорошо в них растворяются и их добавляют от 3 до 10 мг на 1 кг бензина, или 0,0003–0,001 % (мас.). Окрашивают также этиловую жидкость (в желтый цвет), добавляя 0,4 г красителя на 1 кг этиловой жидкости.

Присадки к маслам не только улучшают эксплуатационные свойства масел, но и существенно снижают расход последних. Об этом свидетельствует хотя бы тот факт, что несмотря на то, что по качеству базовые масла России превосходят базовые масла США, расход товарных масел с присадками в США в 2,5 раза ниже, чем в России из-за отсутствия или недостаточно хорошего качества присадок у нас в стране.

Все присадки к маслам по их назначению относят к десяти типам:

- антиокислительные присадки (ингибиторы окисления), повышающие устойчивость масел к окислению;

- антифрикционные, противоизносные и противозадирные присадки, повышающие смазывающую способность масел;
- ингибиторы коррозии и противокоррозионные присадки, способствующие защите металлов от коррозии;
- моющие (детергентно-диспергирующие) присадки, не допускающие образования на деталях двигателя нагаров, лаков и осадков;
- депрессорные присадки, понижающие температуру застывания;
- вязкостные присадки, улучшающие вязкостно-температурные свойства;
- антисептики, повышающие устойчивость масел к воздействию грибков и бактерий;
- противопенные присадки, предотвращающие вспенивание и эмульгирование масел;
- адгезионные присадки, повышающие адгезию и предотвращающие растекание масел;
- многофункциональные и многокомпонентные присадки, улучшающие несколько эксплуатационных свойств масел.

Рассмотрим свойства и применение этих присадок.

Антиокислительные присадки предохраняют углеводороды масла от окисления, взаимодействуя с образующимися свободными радикалами или переводя гидрооксиды в устойчивое состояние, не допуская тем самым развития цепной реакции. Наиболее часто используют: ароматические амины – дифениламин, *н*-оксидифеналамин, алкилфенолы – ионол, нафтол; алкилпроизводные дитиофосфорной и дитиокарбаминовой кислот.

В зависимости от температурного диапазона работы масел антиокислители делят на низко- и высокотемпературные. В моторные масла вводят высокотемпературные антиокислители (ДФ-11), а в индустриальные и трансформаторные – низкотемпературные (ионол, дифениламин). Антиокислители, взаимодействующие со свободными радикалами и разлагающие гидропероксиды, относят к группе ингибиторов окисления, которые подразделяют на деактиваторы радикалов (амины, фенолы) и разлагатели гидропероксидов (сульфиды, дисульфиды).

Помимо ингибиторов окисления существуют также присадки, повышающие стабильность масел к окислению, – деактиваторы и пассиваторы металлов. Деактиваторы предотвращают каталитическое действие маслорастворимых солей металлов, образуя с ними комплексы, а пассиваторы образуют на поверхности металла хемосорбированные пленки, защищая масло от каталитического действия металла.

Многие антиокислители выполняют также функции противокоррозионных присадок.

Антифрикционные, противоизносные и противозадирные присадки способствуют уменьшению трения, износа и задира трущихся поверхностей металлов, причем присадки, уменьшающие трение, износ и задир, – разные. Антифрикционные адсорбируются на металлических по-

верхностях и за счет этого уменьшают силу трения. В качестве этих присадок используют растительные и животные жиры, мыла или продукты окисления парафинов.

Присадки против износа и задира – это свинцовые соли жирных нафтеновых кислот, осерненные жиры и углеводороды (ОКМ, ОТП, АБЭС и др.). Противоизносные свойства масел улучшают также некоторые высокотемпературные антиокислители (ДФ-11, ИНХП-21 и др.).

В последнее время в качестве противоизносных присадок получили распространение вещества, которые вступают в реакцию полимеризации на металлических поверхностях под воздействием локальных температур и давлений и образуют тонкие полимерные пленки с высокими силами когезии. В динамических условиях такие пленки непрерывно образуются и изнашиваются, но поверхность металла остается экранированной ими постоянно.

Ингибиторы коррозии и противокоррозионные присадки призваны предохранять металлические детали машин и механизмов (при их хранении и эксплуатации) от воздействия окружающей среды – кислорода, влаги, химически активных продуктов.

Чтобы усилить защиту металлов от коррозии в масла вводят ингибиторы коррозии (подавляют электрохимическую коррозию) и противокоррозионные присадки (подавляют химическую коррозию). Ингибиторы коррозии – это соли нефтяных и синтетических сульфокислот (БСК, КСК), продукты взаимодействия сульфокислот с мочевиной (ВМП), продукты окисления петролатумов и церезинов (МНИ-3, МНИ-5, МНИ-7), нитрованный окисленный петролатум (НОП), кальциевые соли нитрованного масла (АКОР-1) и другие. В качестве противокоррозионных присадок в основном используют серо- и фосфорорганические соединения – сульфиды, дисульфиды, фосфаты.

Моющие присадки обеспечивают чистоту деталей двигателя и препятствуют отложению на них углеродистых продуктов, вызывающих пригорание поршневых колец, перегрев и повышенный износ деталей. В зависимости от состава и назначения масла используют как беззольные, так и металлсодержащие присадки – такие, как:

- соли сульфокислот нефтяного и синтетического происхождения (маслорастворимые сульфонаты – бариевая присадки СБ-3, кальциевая присадка ПМС и др.);
- соли алкилсалициловых кислот (алкилсалицилат кальция АСК, многозольный алкилсалицилат кальция МАСК, алкилсалицилат бария АСБ и магния и АСМ);
- производные алкилфенолов (ЦИАТИМ -339);
- сукцинимиды (С-5А и С-5Б).

Механизм действия моющих присадок многообразен и зависит от их свойств в объеме масла и на поверхности металла. В объеме масла важное значение имеет пептизация (диспергирование продуктов уплотнения), солюбилизация (поглощение углеродистых образований мицеллами присадок) и стабилизация суспензии твердых частиц (предотвращение их слипания и осаждения).

К поверхностному действию относят понижение адгезионного взаимодействия частиц нагаров с металлическими поверхностями.

Депрессорные присадки предотвращают (или смещают в область более низких температур) образование кристаллической решетки твердых углеводородов и понижают температуру застывания масел. Эти присадки улучшают низкотемпературные свойства масел, воздействуя только на кристаллизующиеся частицы твердых углеводородов и не влияя на характер изменения вязкости масла с температурой. Максимальный эффект понижения температуры застывания масла составляет 25 °С.

В качестве депрессорных присадок используют:

- продукты алкилирования нафталина или фенола хлорированным парафином (депрессатор АзНИИ, АФК, парафлоу);
- продукты конденсации алкилфенола с фталевым ангидридом;
- высокомолекулярные полимеры эфиров метакриловой кислоты и одноатомных спиртов (полиметакрилаты ПМАД).

Механизм действия депрессаторов заключается в их адсорбции на поверхности частиц твердых углеводородов, что препятствует росту последних и снижает сольватацию жидких углеводородов кристаллизующимися частицами.

Вязкостные присадки предотвращают резкое изменение (уменьшение) вязкости с температурой (увеличивают индекс вязкости) и повышают прокачиваемость масла при низких температурах, так как современные масла должны обеспечивать работоспособность машин и механизмов в широком интервале температур (от минус 40–60 до плюс 200–250 °С).

В качестве вязкостных присадок применяют высокомолекулярные органические вещества:

- полиизобутилены с молекулярной массой $(5 \div 20) \cdot 10^3$ (КП-5, КП-10, КП-20);
- полиметакрилаты – продукты полимеризации эфира метакриловой кислоты с молекулярной массой $(10 \div 18) \cdot 10^3$ (ПМАВ-1 и В-2);
- виниполы с молекулярной массой $(9 \div 12) \cdot 10^3$.

Перспективные вязкостные присадки – сополимеры стирола и диенов, беззольные фосфорсеросодержащие присадки на основе эфиров метакриловой кислоты.

При прочих равных условиях наибольшей загущающей способностью обладает полиизобутилен, однако полиметакрилаты и сополимеры изобутилена со стиролом дают лучшие вязкостно-температурные свойства масел.

Антисептики – это органические вещества, предотвращающие развитие в маслах биологических процессов при попадании в них грибков и бактерий (иногда их называют биоцидами). Эффективные антисептики – некоторые производные бора, уксуснокислые соли первичных алифатических аминов и металлоорганические вещества (производные ртути, олова и др.).

Противопенные присадки предотвращают образование стабильных масляных пен, затрудняющих нормальную работу систем смазки и обра-

зующихся в высокоскоростных двигателях автомобилей и в авиационных двигателях на больших высотах. Наиболее эффективной противопенной присадкой являются полисилоксановые жидкости (например, ПМС-200 А), добавляемые к маслу в количестве 0,005–0,01 %.

Снижая поверхностное натяжение масел, эта присадка способствует удалению растворенного в масле воздуха без образования обильной пены.

Адгезионные присадки применяют, главным образом, в приборных маслах для предотвращения их растекания на металлических поверхностях. Для этого используют вещества, образующие на поверхности твердого тела монослои с низким поверхностным натяжением, – фтороорганические соединения различных классов.

Многофункциональные и многокомпонентные присадки способны улучшать одновременно несколько эксплуатационных свойств масел. Первой отечественной многофункциональной присадкой, улучшающей их моющие, противокоррозионные и противоизносные свойства, была присадка ЦИАТИМ-339 (дисульфиддиалкилфенолят бария).

В последнее время в моторные и некоторые другие масла вводят уже не одну и не просто многофункциональную присадку, а композицию ("пакет") присадок, выполняющих основные рабочие функции масла. Суммарная концентрация такой композиции (обычно 3–7 присадок) в масле превышает 10 %, а иногда доходит до 20–25 %.

Наибольшее количество присадок используют в моторных маслах, а также в трансмиссионных, индустриальных и энергетических. В моторные масла в наибольших количествах добавляют моющие присадки (до 60 % от общего количества присадок), затем следует вязкостная присадка (25 %) и в меньших долях – антиокислительные, ингибиторы коррозии и противоизносные присадки. Наиболее "присадкоемки" высококачественные масла групп Д и Е. Так, в масла группы А рекомендуется добавлять 0,9–1,7 % присадок, в масла группы Б – 1,6–4,8 %, в масла групп Д и Е – 17–24 % и 20–25 % соответственно.

Надо иметь в виду, что стоимость присадок в 10–20 раз выше стоимости базовых масел и это не последний аргумент, которым руководствуются при вводе присадок к маслам.

В заключение рассмотрим примерный порядок приготовления основных видов топлив и масел.

4.11.5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТОВАРНЫХ ТОПЛИВ И МАСЕЛ

Приготовление товарных бензинов. Примерный порядок приготовления таков: базовый компонент по октановому числу, к нему добавляется 1–2 компонента с известным октановым числом и исправляющие какие-либо физико-химические свойства (ДНП, серу и др.), затем добавляют присадки.

Рецептура зависит от наличия исходных компонентов на НПЗ.

К добавляемым высокооктановым компонентам относятся:

	ОЧи / ОЧм
Толуол	115/103
Алкилбензол	107/100
Пиробензол	102/88
Изобутановая фракция	101/97
Бутановая фракция	94/89
Алкилат	93/90
Изопентановая фракция	93/90
Пентановая фракция	90/87

Присадки к бензинам:

- ТЭС в количестве 0,5–1,5 г/л;
- ДСА (древесно-смоляной антиокислитель) или ФЧ-16 в количестве 0,06–0,13 %;
- краситель в количестве 0,0003–0,001 %.

В зарубежной практике кроме этих присадок добавляются также:

- ТКФ – присадка, улучшающая полноту горения в количестве 0,01–0,02 %;
- антиобледенительная присадка к авиабензинам в виде спиртов и гликолей;
- антистатик АСА-3 (фирма "Шелл") в количестве 0,7 мг/кг.

Приготовление реактивных топлив. Компаундирование этих топлив не допускается, предусмотрен лишь ввод антиокислительной присадки ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) в количестве 0,005 %.

Приготовление дизельных топлив. Базовый компонент – прямогонное дизельное топливо или дизельное топливо гидрокрекинга. Добавляемые компонеты – гидроочищенные фракции легких газойлей КК, УЗК.

Если дизельное топливо подвергается депарафинизации (процессом "Парекс") и, соответственно, снижается его ЦЧ, то используется рассмотренная ранее схема компаундирования.

Добавляемые присадки:

- повышающая цетановое число – изопропилнитрат (ИПН) в количестве 0,2–0,5 % (рост ЦЧ на 10–12 пунктов);
- противоизносные – ПАВ или жирные кислоты в количестве 0,003–0,007 %;
- противокоррозионные – щелочного типа, нейтрализующие кислородные соединения, в частности сульфонаты (БМП), в количестве 0,004 %;
- депрессорные – сополимер этилена с винилацетатом в количестве 0,02–0,10 % (депрессия 20–25 °С).

Приготовление котельных топлив. Компаундируются на основе мазутов первичной перегонки нефти с добавлением некондиционных фракций от различных процессов по контрольным точкам условной вязкости, содержанию серы и температуры застывания.

Вводимые присадки:

- депрессорные (те же и в тех же количествах, что и к дизельному);
- соединения бария для предотвращения ванадиевой коррозии в количестве 0,02–0,04 %.

Приготовление товарных масел. Технология приготовления товарных масел в принципе не отличается от приготовления топлив: компаундирование в соответствии с заданной рецептурой и ввод необходимого "пакета" присадок. Различия связаны лишь с назначением масла и его марками. Моторные масла получают смешением базовых масел селективной очистки с добавлением присадок различного функционального назначения.

Так, масло М-8Б получают смешением дистиллятного и остаточного базовых масляных компонентов и к нему добавляют присадки:

- алкилфенольную многофункциональную;
- депрессорную;
- противопенную.

Масло М-4з/6В, предназначенное для работы в северных районах в зимнее время, готовят на базе веретенного масла типа АУ и в него вводят присадки:

- полимерную (вязкостную);
- композицию присадок, придающих маслу высокие антиокислительные, моющие, диспергирующие, противоизносные и противокоррозионные свойства.

Масла для поршневых авиационных двигателей – это в основном остаточные (реже компаундированные) масла, не содержащие присадок.

Индустриальные масла применяются для смазки машин и механизмов и различного промышленного оборудования. Их доля в общем производстве масел составляет 30 %. Для приготовления этих масел используются базовые высокоиндексные масла селективной очистки, во все марки масел вводятся присадки – ДФ-11, ионол, В-15/41, ПМС-200А.

Но большинство масел для средненагруженных передач выпускается без присадок и в этом случае основным критерием подбора масел является вязкость.

Трансмиссионные масла предназначены для смазки зубчатых передач различных типов в агрегатах трансмиссий автомобилей, тракторов и редукторах подобного типа. Их производится около 5 % от общего количества масел. Они должны бессменно работать в широком интервале температур (от –50 до +150 °С) и надежно предотвращать задиры и заедания в местах контакта зубьев.

Все трансмиссионные масла выпускаются трех групп:

- без присадок или с химически малоактивными противозадирными и противоизносными присадками ЭЗ-2, ЭФО, ДФ-11 и др.;
- с противозадирными и противоизносными присадками средней активности типа ЛЗ-23к, ОТП, ЛЗ-6/9 и др.;
- с высокоактивными противозадирными присадками типа ЛЗ-3 09/2, Хлорэф-40 и др.

В зависимости от климатических условий различают летние, зимние, арктические и всесезонные масла, большую часть которых готовят смешением экстрактов фенольной очистки деасфальтизатов или остаточных масел с дистиллятными. Например, масло ТАп-15В, выпускаемое также смешением остаточ-

ного экстракта с дистиллятным, имеет в своем составе присадки ЦИАТИМ-1, ОТП и др., а масло ТАД-17 для смазки трансмиссий автомобилей ВАЗ готовится из высокоочищенных базовых масел с добавлением композиции присадок, улучшающих противозадирные, противоизносные и антиокислительные свойства.

Масла для газотурбинных реактивных двигателей должны работать в контакте с металлами и воздухом при температуре 140–160 °С и выдерживать запуск при температуре воздуха до минус 50 °С. Во всем этом диапазоне они должны иметь достаточно высокую вязкость. Их готовят из высокоочищенных дистиллятов узкого фракционного состава, подвергнутых глубокой депарафинизации с введением соответствующих присадок. Для турбовинтовых двигателей применяют масло вязкостью при 100 °С от 4 до 13 мм^2/с, приготовленное смешением дистиллятных и остаточных масел с вводом в них полимерных, противоизносных и антиокислительных присадок.

Турбинные масла предназначены для смазки турбоагрегатов гидротурбин, турбонасосов, турбокомпрессоров и т.п. Готовят их также смешением базовых дистиллятных и остаточных масел, и они должны бессменно работать длительное время. В связи с этим в них добавляют композиции присадок, состоящих из деэмульгатора, ионола, В-15/41, ПМС-200А,ВТИ-1 и др.

Электроизоляционные масла (трансформаторные, кабельные и конденсаторные) предназначены для изоляции токонесущих частей электрооборудования, гашения электродуги в выключателях и отвода тепла. Для получения масел с наилучшими диэлектрическими свойствами используют базовые масла нафтенопарафинового основания, которые имеют наилучшие вязкостно-температурные показатели, хотя и склонны в наибольшей степени к окислению.

Выпускается 6 сортов трансформаторных, 4 сорта кабельных и 2 сорта конденсаторных масел, и все они должны длительное время бессменно работать (не менее 5 лет).

Гидравлические масла служат несжимаемой жидкой средой для передачи энергии в гидравлической системе от одного узла или агрегата машины к другому и превращения этой энергии в полезную работу. Одним из важнейших показателей этих масел является вязкость: при повышении вязкости снижается чувствительность гидросистемы, а при снижении вязкости появляются утечки масла и снижается его смазывающая способность. Поэтому масла готовят из высокоочищенных фракций с индексом вязкости не менее 85, и в них вводят композиции присадок, предотвращающих пенообразование, повышающих устойчивость к окислению, смазывающую способность, и специальные присадки, предотвращающие набухание или твердение резины при контакте с маслом.

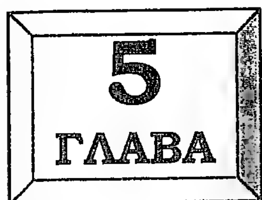
Консервационные масла в зависимости от условий применения приготовляют из разных по составу нефтяных масел, и к ним добавляют ингибиторы коррозии и композиции других присадок (сульфонаты кальция, нитрованные продукты, алкенилсукцинимиды и др.)

Отличительная особенность консервационных масел – это их многокомпонентность (4–7 компонентов). Например, масло К-17 состоит из авиационного

(МС-20) и трансформаторного масел с добавками окисленного петролатума, каучука, присадки ЦИАТИМ-339, литиевого мыла и антиокислителя.

Приборные масла отличаются высокой степенью очистки и хорошими низкотемпературными свойствами. Для повышения стабильности свойств при длительной (3–5 лет) бессменной одноразовой заправке в них вводят антиокислительные, противоизносные и другие присадки.

Технологические масла выполняют функции сырьевых компонентов и добавок при производстве разнообразных материалов и продуктов. К ним относятся закалочные масла, абсорбционные, текстильные, пластификаторы, мягчители-наполнители, теплоносители, а также масла для производства смазок и присадок.



ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И ОЖИЖЕНИЕ УГЛЕЙ

5.1. Переработка тяжелых высоковязких нефтей

5.2. Извлечение и переработка природных нефтебитумов и сланцев

5.3. Получение моторных топлив из углей

Выше мы рассмотрели проблемы получения топлив из природных газов и газовых конденсатов, а также получение топлив и масел из обычных нефтей. Но как уже было сказано в гл. 2, кроме этих привычных в наши дни энергоносителей на Земле много невосполняемых органических энергоносителей, которые в силу их относительной бедности по содержанию водорода и трудности добычи и переработки добываются и перерабатываются в ограниченном количестве, но за которыми сохраняется будущее в производстве топлив и масел.

Речь идет в первую очередь о тяжелых высоковязких нефтях, а затем – о природных нефтебитумах и твердых горючих ископаемых (сланцах и углях), которые не только могут сжигаться как топлива непосредственно, в твердом состоянии, но из них могут получаться жидкие углеводородные топлива.

5.1. ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

Тяжелые высоковязкие нефти (ВВН) занимают свое место в общем ряду органических горючих ископаемых:

- природный газ;
- газовые конденсаты (плотность менее 770 кг/м^3);
- легкие нефти (плотность 770–830 кг/м^3);
- нормальные нефти (плотность 830–930 кг/м^3);
- тяжелые высоковязкие нефти (плотность 930–980 кг/м^3);
- природные нефтебитумы (плотность больше 980 кг/м^3);
- торфы;
- горючие сланцы;
- бурые угли;
- антрациты.

По оценкам II Международной конференции по тяжелым нефтям в г. Каракасе (1982 г.), условно относят:

- к тяжелым нефтям – жидкости плотностью меньше 1000 кг/м^3 (980–1000) и вязкостью менее 100 Па·с;
- к сверхтяжелым (битумам) – продукты плотностью выше 1000 кг/м^3 и вязкостью более 100 Па·с.

Их особенности – они не могут быть добыты обычными методами и извлекаются из недр специальными методами воздействия на пласт (перегретым водяным паром, внутрипластовым горением, шахтным методом). Запасы ВВН (в млрд т):

Общие запасы 330–370
В том числе:
в Канаде 90–100
в Венесуэле 200–230
Извлекаемые запасы 120–150

В России запасы ВВН сосредоточены в основном в Татарстане, Тимано-Печорском и Лено-Тунгусском районах.

Переработка ВВН возможна двумя путями:

- смешение их (до 20 %) с легкими или средними нефтями и далее перегонка по обычной схеме АВТ;
- самостоятельная переработка по комбинированной с вторичными процессами схеме.

Первый из этих путей пока в России получил большее применение в связи с малым количеством добываемой ВВН в общей массе нефтей. В частности, так перерабатываются нефти Татарстана и ряда нефтей Сибири.

При этом существует одна особенность их переработки – затруднение в обессоливании нефти. Для этого перед подогревом нефти в нее подают легкую бензиновую фракцию для снижения вязкости и с этой фракцией проводят весь процесс (подают деэмульгатор, промывную воду, отделяют в электрическом поле воду и т.д.). После этого нефть отбензинивают, легкую бензиновую фракцию отделяют и возвращают вновь на смешение с вязкой нефтью.

Продукты перегонки в этом случае обычные. Кроме циркулирующей бензиновой фракции выводится балансовая ее часть НК-120 °С, затем бензин 80–180 °С, керосин 140–240 °С, дизельное топливо 180–360 °С. Значительно больше получается вакуумных дистиллятов – легкого 280–380 °С, основного вакуумного газойля 360–520 °С и гудрона выше 520 °С, т.е. перегонка высоковязкой нефти в этом случае (в смеси с обычной) не представляет ничего необычного, кроме выходов тяжелых продуктов.

Второй путь несколько сложнее и необычнее.

В табл. 5.1 приведены типичные показатели качества нескольких образцов ВВН.

Обращает на себя внимание их высокая плотность и высокое содержание высококипящих фракций (соответственно этому – высокая коксуемость и очень высокое содержание металлов, до 1200 мг/кг).

Из этих данных следует, что остатки переработки ВВН являются благоприятным сырьем для получения таких ценных металлов, как ванадий и никель.

Высоковязкая нефть Татарстана перерабатывается по следующей схеме.

Нефть Мордо-Кармальского месторождения: на Шугуровском битумном заводе вначале на АТ от нее отгоняется фракция НК-350 °С, остаток выше 350 °С окисляется, и получают битум БН 70/30.

Таблица 5.1. Характеристики ВВН Венесуэлы и Татарстана

Показатели	Тиахуана, Венесуэла	Боскан, Венесуэла	Татарстан
Плотность, кг/м^3	985	1000	995
Вязкость, Па·с	5	–	–
Температура застывания, °С	0	17	–
Коксуемость, %	11	15	13
Содержание:			
фракций выше 350 °С, %	91	80	81
фракций выше 500 °С, %	50	–	60
серы, %	2,7	5,2	3,0
азота, г/кг	–	7	–
асфальтенов, %	6,0	14	19
ванадия, мг/кг	300	1200	430
никеля, мг/кг	40	150	60

Рис. 5.1. Блок-схема переработки ВВН Татарстана:
I – воздух, нагнетаемый в скважину; *II* – добываемая нефть; *III* – бензин; *IV* – дизельное топливо; *V* – сульфоксиды; *VI* – фракция 350–450 °С; *VII* – масла вязкостью 100 Па·с; *VIII* – моторные топлива; *IX* – гудрон выше 450 °С; *X* – битум; *XI* – битумный лак; *XII* – вода

В проекте для комплексной переработки ВВН принята другая схема (рис. 5.1). Добываемая подземным горением нефть с температурой 100–150 °С в виде нефтяной эмульсии выходит на поверхность обводненная (для этого в скважину нагнетают воздух).

На первой ступени нефть обезвоживается и обессоливается с добавлением легкой бензиновой фракции с блока АТ. Затем на АТ отгоняется легкая бензиновая фракция (циркулирующее и балансовое количество) и дизельное топливо 150–350 °С, которое окисляется в сульфоксиды.

На второй ступени на блоке ВТ из остатка выше 350 °С отгоняется фракция 350–450 °С и остаток выше 450 °С, после чего фракция 350–450 °С подвергается очисткам, и получается масло с ИВ = 100 (7–8 % от нефти). Другой вариант: фракция 350–450 °С идет на гидрокрекинг, в результате которого и получаются моторные топлива – газ, бензин, дизельное и компонент котельного топлива.

На третьей ступени остаток выше 450 °С окисляется с получением битума и битумного лака.

Если для Татарстана приведена лишь проектная схема переработки ВВН, то за рубежом уже находится в эксплуатации несколько промышленных установок, перерабатывающих такие нефти по схемам облагораживания их водородом и получения из них вторичной ("синтетической") нефти. Для примера приведем схемы двух таких установок.

Первая из них – комбинированная установка, построенная по проекту фирмы "Пертовен" и "Юнион Ойл", мощностью 4 млн т/год по ВВН. Блок-схема ее показана на рис. 5.2.

Перерабатываемая ВВН имеет кинематическую вязкость, при 60 °С равную 7600 мм^2/с, а при 80 °С – 900 мм^2/с.

На блоке АТ циркулирует растворитель для ЭЛОУ и отбирается 1,2 млн т/год дистиллятов до 300 °С, а 2,8 млн т/год остатка выше 300 °С направляется на коксование, где получается примерно 0,5 млн т/год кокса; продукты коксования

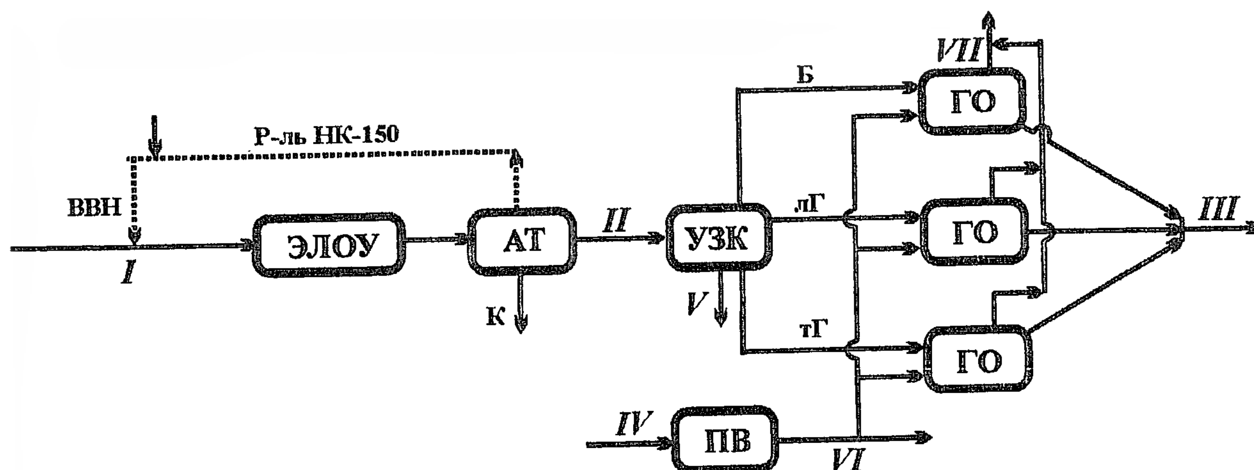


Рис. 5.2. Типичная схема переработки ВВН:
I – исходная ВВН; *II* – фракция выше 300 °С; *III* – синтетическая нефть; *IV* – углеводородный газ; *V* – кокс; *VI* – ВСГ; *VII* – сероводород;
ПВ – производство водорода

(бензин, дизельная фракция и тяжелый газойль) направляются на соответствующие блоки гидроочистки.

На гидроочистку подается специально вырабатываемый на установке паровой конверсии метана ВСГ.

После гидроочистки все продукты смешиваются в один поток, называемый *синтетической нефтью* (название не совсем точное, вернее было бы название *вторичная нефть*). Выход ее от исходной нефти равен 50 % (примерно 2 млн т/год).

По своему качеству (табл. 5.2) "синтетическая" нефть разительно отличается от исходной по фракционному составу (из-за термодеструктивной переработки при коксовании) и содержанию вредных примесей – серы, азота, металлов (из-за гидроочистки).

Полученную по такой технологии "синтетическую" нефть обычно перерабатывают в моторные топлива и масла в смеси с обычной нефтью, добавляя ее в количестве до 10–15 % (при большей доле ухудшаются показатели качества реактивного топлива).

Таблица 5.2. Характеристики исходной и "синтетической" нефти

Показатели	Исходная ВВН	"Синтетическая" нефть
Плотность, кг/м^3	1014	850
Фракционный состав, % (об.):		
до 190 °С выкипает	–	25
до 343 °С выкипает	16	72
до 468 °С выкипает	32	100
выше 468 °С выкипает	68	–
Коксуемость, %	15,6	–
Содержание:		
серы, %	4,2	0,2
азота, %	0,75	0,1
ванадия + никеля, мг/кг	590	0,5

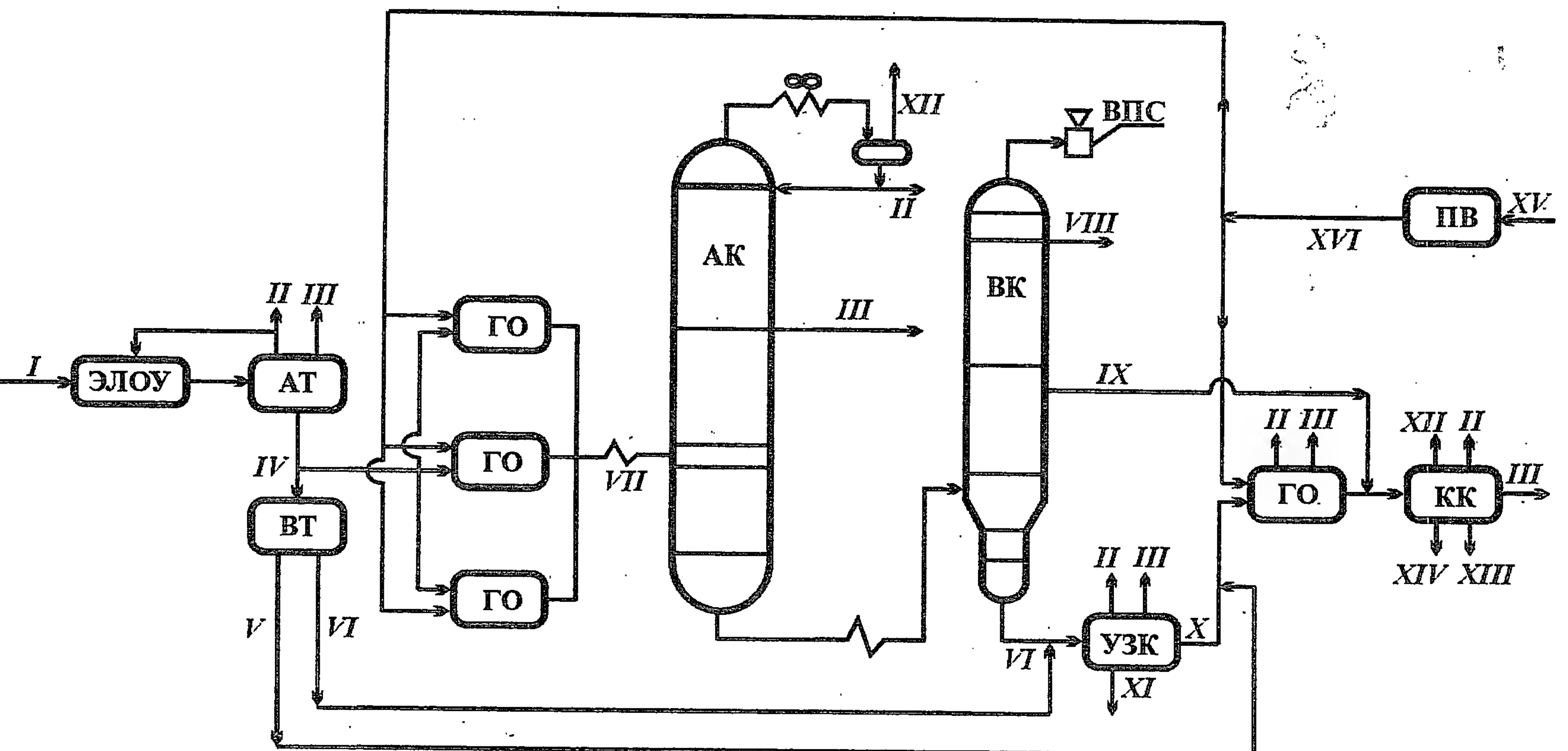


Рис. 5.3. Блок-схема комбинированной установки переработки ВВН:
АК и ВК – атмосферная и вакуумная колонны; ВПС – вакуумсоздающая пароэжекторная система; остальные обозначения – см. рис. 4.67 и 4.68; потоки: *I* – ВВН; *II* – бензин; *III* – дизельная фракция; *IV* – мазут; *V* – фракция 350–540 °С; *VI* – гудрон выше 540 °С; *VII* – катализат гидроочистки мазута; *VIII* – легкий вакуумный газойль; *IX* – вакуумный газойль 350–540 °С; *X* – тяжелый дистиллят коксования 350–550 °С; *XI* – кокс; *XII* – углеводородный газ; *XIII* – сырье для технического углерода; *XIV* – тяжелый остаток выше 420 °С; *XV* – природный газ; *XVI* – ВСГ

Несколько по иному составлена схема комбинированной установки, построенной в г. Паскагуль (США), показанная на рис. 5.3.

В отличие от предыдущей установки, которая призвана получать промежуточный продукт – вторичную нефть (или "синтетическую" нефть), данная комбинированная установка перерабатывает ВВН до конечных моторных топлив.

Здесь после блока ЭЛОУ–АТ мощностью 7 млн т/год отбирают легкие фракции до 350 °С, а мазут (фракция выше 350 °С) делится на два потока: один (1,5 млн т/год) – на блок ВТ, другой (4,5 млн т/год) – на гидроочистку (трехпоточная установка). Гидроочищенный мазут поступает на второй блок ВТ (колонна ВК), гудрон из которой смешивается с гудроном первого блока ВТ и подвергается коксованию. В этом существенное отличие такой схемы от предыдущей, так как коксованию подвергается не широкая фракция выше 260 °С, а тяжелый остаток выше 540 °С.

Фракция 350–540 °С (*V*) после первой вакуумной трубчатки (ВТ) смешивается с широкой фракцией коксования 350–550 °С (*X*), и они совместно идут на новую гидроочистку перед каталитическим крекингом. Гидроочищенная широкая фракция в смеси с вакуумным газойлем (*IX*) из вакуумной колонны (ВК) идет на крекинг в общем количестве 2,4 млн т/год.

Таким образом, получают:

- газ из колонны АК и блок КК (*XII*);
- бензиновые фракции (*II*) на блоке АТ из колонны АК, на блоке ГО перед крекингом;
- бензин высокооктановый каталитического крекинга;
- дизельные фракции (*III*) на блоке АТ из колонны АК, с блока ГО перед крекингом и на самом КК;
- сырье для технического углерода после крекинга;
- тяжелый остаток крекинга (компонент котельного топлива);
- кокс замедленного коксования.

Все блоки гидроочистки снабжаются водородсодержащим газом (*XVI*) с установки производства водорода (ПВ).

Кокс переработки ВВН богат ванадием и никелем, поэтому его, как правило, подвергают газификации; синтез-газ используют как топливо или для получения моторных топлив синтезом Фишера – Тропша (см. далее). Зола газификации кокса является концентратом металлов.

Примером промышленного получения металлов из остатков ВВН и ПНБ (т.е. из золы, богатой металлами) могут служить производства в Канаде, США и Венесуэле, где технология эта наиболее освоена и работает 8 установок по извлечению пентоксида ванадия из кокса (см. раздел 4.4, рис. 4.34).

5.2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ НЕФТЕБИТУМОВ И СЛАНЦЕВ

Природные нефтебитумы (ПНБ) – тяжелые вещества с плотностью больше единицы и вязкостью больше 100 Па·с. Они добываются шахтным или карьерным методом либо внутрипластовым горением. По составу – это смесь (в разных соотношениях) органического вещества с горной породой. Это может быть песок, пропитанный битумом, или плотная органическая порода с прослойками битуминозной массы (киры или сланцы).

Общие запасы ПНБ, по оценкам той же конференции в Каракасе, составляют около 400 млрд т, в том числе извлекаемых – около 180 млрд т. Из этого количества общих запасов около 100 млрд т находятся в Канаде и 250 млрд т – в Венесуэле.

Основные показатели качества четырех образцов ПНБ приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Характеристики природных нефтебитумов

Показатели	Атабаска, Канада	Боскан, Венесуэла	Санмигель, США	Тиахуана, Венесуэла	Средние свойства
Плотность, кг/м^3	1010	1000	1090	985	920–1100
Вязкость:					
динамическая, Па·с	$5\cdot10^6$	–	$2\cdot10^7$	$5\cdot10^2$	–
кинематическая при 40 °С, мм^2/с	3000	–	–	–	90–3200
Температура застывания, °С	10	17	80	0	–
Коксуемость, %	14	15	25	11	5–20
Содержание:					
фракций до 300 °С, %	–	13	–	9	8–35
фракций выше 350 °С, %	85	87	95	91	–
фракций выше 500 °С, %	50	–	75	50	–
серы, %	4	5,2	10	2,7	2,8–5,4
азота, г/кг	6	7	4	–	3–7
асфальтенов, %	18	14	37	6	4–26
смолы, %	–	–	–	–	16–34
парафинов, %	–	–	–	–	0–4
ванадия, мг/кг	250	1200	85	300	100–900
никеля, мг/кг	100	150	25	40	100–500

Содержание органического вещества в ПНБ составляет в среднем 10–15 %, однако в разных месторождениях оно различно: в 16 % запасов – до 3 % (бедные ПНБ), в 63 % запасов – 5 %, а в 21 % – свыше 5 %.

Как видно из этой таблицы, ПНБ имеют огромную вязкость, тяжелый фракционный состав (выше 350 °С выкипает более 80 %), очень большое содержание серы, асфальтенов и металлов.

Переработка такого тяжелого продукта, конечно, сопряжена с определенными трудностями и они отражаются в схемах переработки.

Общие запасы горючих сланцев составляют около 475 млрд т, причем основные из них – 320 млрд т – находятся в Северной Америке и 115 млрд т – в Южной Америке. Извлекаемых запасов сланцев всего 30–50 млрд т. В США предполагалось довести производство "синтетической нефти" из сланцев к 1995 г. до 20 млн т/год, однако эта цифра не была достигнута.

Выход жидкого топлива из сланцев равен примерно 60–85 % (из угля – до 40%). Пока сланцы вовлекаются в переработку в малых количествах.

Пионером в переработке ПНБ является Канада, где с 1967 г. действовали два завода фирмы "Санкор" (в Мак-Мари) мощностью по 2,2 млн т/год по конечному продукту "синтетической нефти".

В настоящее время переработкой ПНБ занимаются фирмы "Синкруд" и "Санкор". Фирмой "Синкруд" в 1995 г. выработано 12 млн т "синтетической" нефти. Ежедневно добывается примерно 500 тыс. т/сут. ПНБ, причем около 2 т ПНБ должно быть переработано, чтобы получить 0,15 т "синтетической" нефти. Доля экстракции органического вещества от ПНБ составила 90 %. Две коксовые установки производительностью до 18 тыс. т/сут работают с межремонтным периодом 2 года. Фирмой "Санкор" в 1995 г. было произведено 4,5 млн т продукции. Ряд других компаний уже начали или начинают добычу ПНБ ("Канада Галф Рисерч", "Джапан Канада Ойл Сэндо", "Гибсон Петролум" и др.). Пока все вместе они добывают около 2 млн т, но добыча расширяется. Всего по декабрь 1994 г. добыто около 300 млн т ПНБ.

В ближайшие годы производство "синтетической" нефти в Канаде достигнет 20 млн т/год. К сожалению, нет данных по Венесуэле, но если судить по объему производства ванадия из коксов ПНБ и ВВН, переработка их также немалая. По крайней мере, чтобы получать свыше 1600 т/год V_2O_5, нужно переработать по крайней мере 10–15 млн т/год ПНБ, а поскольку не весь ПНБ идет на производство металла, то переработка ПНБ еще выше.

Технология переработки ПНБ включает в себя:

- извлечение битума из породы;
- коксование битума;
- гидрооблагораживание продуктов коксования;
- получение "синтетической" нефти и ее переработка в смеси с нефтью.

Одна из важнейших проблем переработки ПНБ – извлечение органической массы из породы. Существует три способа извлечения:

а) отпарка горячей (85 °С) водой во вращающихся барабанах с последующей экстракцией битума из воды бензином. Степень извлечения битума достигает 90 % при содержании битума в породе 11 % и более, но резко снижается при

содержании битума меньше 11 %. Этот метод наиболее распространен в Канаде, хотя он и имеет существенные недостатки: большой выход влажного шлама, загрязненного остатками органической массы и щелочью, а также загрязнение окружающей среды шламом (вопрос утилизации шлама до конца не решен);

б) измельчение нефтебитуминозной породы и после этого – прямая экстракция битума органическими растворителями (бензином, керосином, хлороорганическими растворителями). У этого способа есть свои не менее серьезные недостатки: низкая степень извлечения битума, составляющая 60–80 %; большие потери ценного растворителя с породой; огромные затраты на регенерацию растворителя, поскольку кратности экстракции огромны;

в) измельчение нефтебитуминозной породы и после этого непосредственная термокаталитическая переработка ПНБ в кипящем слое продувкой CO_2 с водяным паром. Температура процесса – от 100 до 500 °С, расход $CO_2 + H_2O$ – до 100 % на органическую массу ПНБ. Степень извлечения органического вещества достигает 95–96 %. Получаемый продукт имеет молекулярную массу 170–280, содержит 3–27 % олефинов; коксуемость его 2–4 %.

Способы "б" и "в" пока применяются ограниченно или не вышли из стадии пилотных испытаний ("в"), причем последний способ наиболее перспективен, как экологически более чистый.

Схема переработки природного нефтебитума (ПНБ) месторождения Атабаска (Канада) показана на рис. 5.4.

Битуминозная порода вначале измельчается в дробилках *2*, затем в шаровых мельницах *3* и *4* с водой размалывается до пульпы. Порода в виде песка (шлама) отделяется в гидроциклоне *5*, а водная эмульсия битума *4* поступает на блок экстракции. Битум из эмульсии экстрагируется бензином *7*, который непрерывно регенерируется, а битум *8* идет на коксование. Дистилляты коксования – бензин, легкий и тяжелый газойли идут на раздельные гидроочистки (ГО), после чего смешиваются и образуют "синтетическую" нефть, качаемую на переработку за 450 км на завод в г. Эдмонтоне.

Установка перерабатывает примерно 30 млн т/год ПНБ, из которых получают 3,4 млн т/год нефтебитума, в результате переработки которого получают 2 млн т/год "синтетической" нефти. На установке имеется очень мощный блок экстракции-реэкстракции. Коксование используется как замедленное (УЗК), так и в кипящем слое кокса. Для обеспечения нужд гидроочисток водородом организовано специальное производство водорода (ПВ) из газа коксования.

Ниже приведены характеристики получаемой "синтетической" нефти:

Плотность, кг/м^3	865
Вязкость при 40 °С, мм^2/с	3
Выкипает, % (об.):	
до C_5	4
C_5–195 °С	18
195–345 °С	47
345–500 °С	31
Содержание, %:	
серы	0,08
азота	0,03

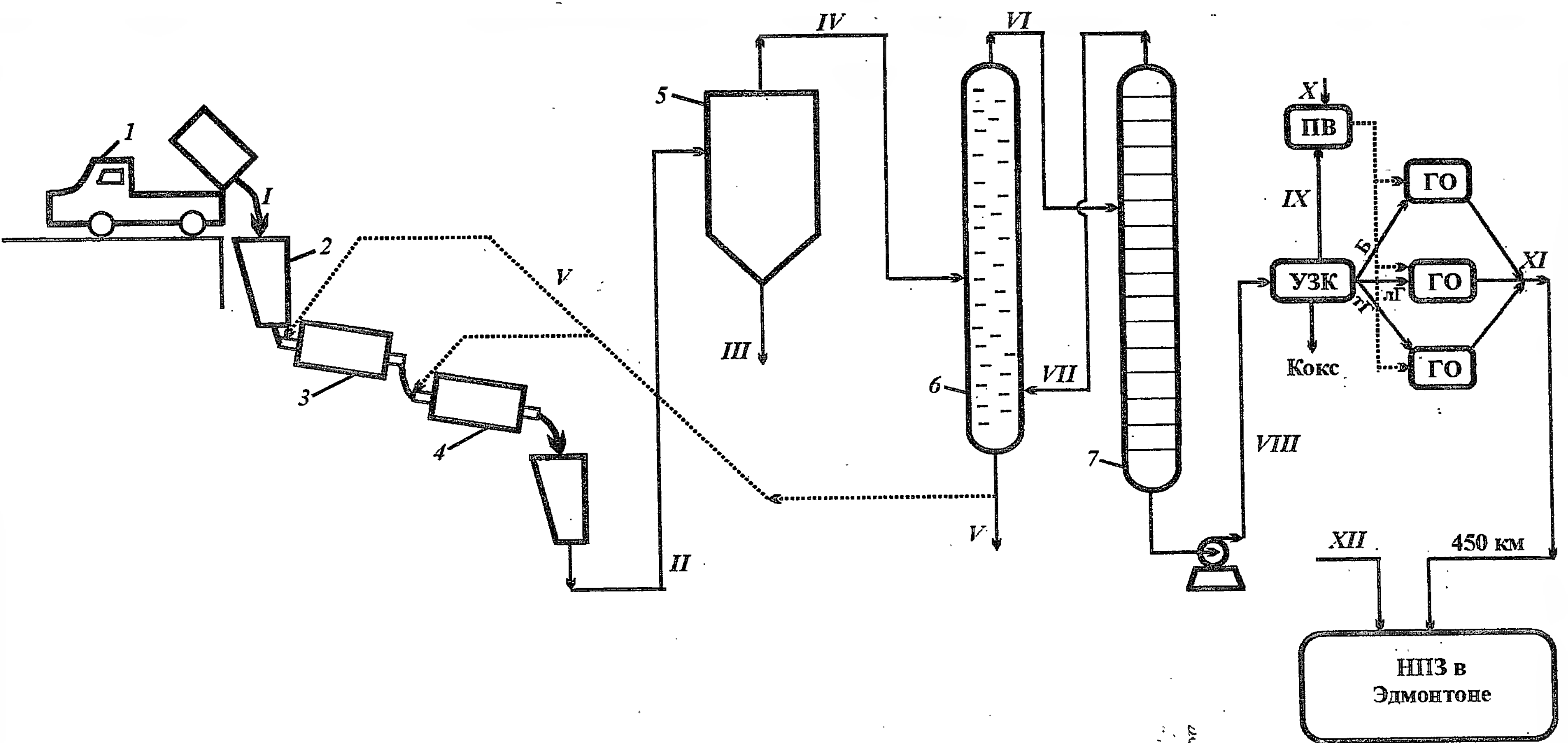


Рис. 5.4. Принципиальная схема получения "синтетической" нефти из природного нефтебитума месторождения Атабаска (Канада):
1 – транспортное средство; *2* – дробилка; *3*, *4* – шаровые мельницы; *5* – гидроциклон; *6* – экстрактор природного нефтебитума бензином; *7* – отгон бензина от нефтебитума;
п о т о к и: *I* – порода природного нефтебитума; *II* – пульпа; *III* – песок; *IV* – водная эмульсия нефтебитума; *V* – вода; *VI* – раствор нефтебитума с бензином; *VII* – бензин; *VIII* – нефтебитум на переработку; *IX* – углеводородный газ; *X* – водяной пар; *XI* – "синтетическая" нефть; *XII* – обычная нефть

Рис. 5.5. Технология переработки природного нефтебитума с включением в схему гидрокрекинга:

1 – блок экстракции органического вещества; *2* – отгон растворителя; *3* – блок коксования в кипящем слое; *4* – блок гидрокрекинга; *5*, *6* – блоки гидроочистки; *7* – очистка газа; *8* – производство H_2; потоки: *I* – порода природного нефтебитума; *II* – потери нафты с породой; *III* – нафта; *IV* – раствор нефтебитума с нафтой; *V* – нефтебитум; *VI* – остаток гидрокрекинга (рециркулят); *VII*, *VIII* – дистиллятные фракции; *IX* – углеводородный газ; *X* – "синтетическая" нефть

Почти все технологии – с максимальным выводом из системы углерода. В последнее время появился смешанный процесс, в котором сочетаются вывод углерода и вывод водорода. Блок-схема такой технологии, использованной в Канаде, показана на рис. 5.5. Здесь параллельно работают два процесса: коксование в кипящем слое и гидрокрекинг, остаток которого обогащен водородом и идет на смешение с исходным битумом.

В России, как уже отмечалось, переработки ВВН и ПНБ в чистом виде нет, хотя только в Татарстане имеется более 25 месторождений ПНБ. Добыча в небольших объемах ведется внутрипластовым горением.

Представляют интерес данные по распределению ванадия в ПНБ (табл. 5.4).

В исходном битуме содержится умеренное количество ванадия, причем почти весь он сосредоточен в золе, из которой может быть выделен известным методом.

Поиски упрощения технологии переработки нефтебитумов идут в следующих направлениях:

- прямой метод коксования ПНБ во вращающихся печах, минуя стадию экстракции (фирма "Аостра", Канада, испытывала эту технологию на пилотной установке мощностью 5 т/ч);

Таблица 5.4. Содержание ванадия в ПНБ и выход ванадия из них

ПНБ	Выход, %	Содержание ванадия	
		%	мг/кг
Природный битум	100	0,043	430
Фракция 350–420 °С	12	0,0006	6
Остаток выше 450 °С	69	0,06	600
Асфальтены	19	0,22	2200
Кокс	13	0,26	2600
Зола	0,5	5,0	50000

- прямое коксование ПНБ подобно коксованию угля при 550 °С непосредственно в породе (процесс "Лурги – Рургаз" и др.);
- использование существующей технологии (экстракция битума – УЗК – ГО – "синтетическая" нефть) с добавлением различных фильтров для более полного извлечения битума из шлама (чтобы вовлечь его в переработку и меньше сбрасывать со шламом в окружающую среду).

В результате переработки ПНБ получают следующие продукты:

1) газ углеводородный C_1–C_4 в количестве 8–9 % на битум, в том числе при коксовании – 4–5 %, при гидроочистке – 1–2 % и при переработке "синтетической" нефти – 2–3 %;
2) кокс замедленного коксования в количестве 25–30 % на битум (если коксование непрерывное в кипящем слое, то выход кокса меньше 20–25 %; кокс идет дальше на газификацию с отбором синтез-газа, его очисткой и затем синтезом углеводородов C_1–C_{30} или метанола;
3) гидроочищенный бензин в количестве 15–20 % на битум (компонент "синтетической" нефти);
4) гидроочищенное дизельное топливо в количестве 45–50 % на битум (компонент "синтетической" нефти);
5) гидроочищенный вакуумный газойль в количестве 25–30 % на битум (компонент "синтетической" нефти).

При переработке "синтетической" нефти в смеси с обычной выходы будут иными.

Получение топлив и масел из ПНБ только начинает использоваться в переработке органических веществ. Быстрого развития оно достигнет только тогда, когда цены на нефть и газ сильно возрастут (в 3–5 раз и более).

Возможно, что переработка ПНБ будет сочетаться с получением искусственных жидких топлив (ИЖТ) из сланцев и угля (например, добавлением их в пасту перед гидрированием), т.е. переработка ПНБ – это переходный этап в получении ИЖТ из концентратов углерода (уголь, сланцы), и его широкое внедрение потребует решения, главным образом, проблемы производства водорода.

5.3. ПОЛУЧЕНИЕ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ УГЛЕЙ

Каменные угли издавна широко используются как твердый энергоноситель, но в первой половине 20-го века были начаты работы по получению жидких моторных топлив из углей как более технологичных и удобных в применении. Не последнюю роль сыграло и то, что ряд стран не были обеспечены нефтью, и поиски путей получения остро необходимых моторных топлив (особенно для авиации) привели к необходимости получения их альтернативным путем, т.е. из угля. Особенно широкий размах производство жидких моторных топлив из угля приобрело во время второй мировой войны, когда действовало жесточайшее эмбарго на поставки нефти в ряд стран (Германию, ЮАР), и именно в этих странах получила развитие альтернативная технология.

Во второй половине 20-го столетия, когда уже не бушевали всемирные войны и наступило время относительной стабильности, технология получения моторных топлив из углей потеряла актуальность, и строительство мощностей по их получению было прекращено. Но в связи с появлением признаков энергетического кризиса (первый "звонок" которого прозвучал в 1973–1975 гг.) ведущие страны мира возобновили свои исследования в области ожижения угля для того, чтобы накопить опыт и не остаться безоружными при кризисных ситуациях с нефтью и газом.

Учитывая это обстоятельство, мы считаем необходимым изложить накопленный в этом направлении опыт и представить технологию переработки самого крупнотоннажного по своим запасам энергоносителя – угля.

5.3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ВИДЫ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Угольный бассейн – это обширные районы сплошных угленосных отложений, образовавшиеся в результате единого геолого-исторического процесса. В стратиграфическом разрезе угольный бассейн представляет собой "многослойный пирог", а каждый его слой – угольный пласт с верхней и нижней "корочками" из минеральных пород.

Мощность пласта – это толщина угольного вещества, равная обычно 1–2 м и только в отдельных случаях достигающая десятков метров. *Общей мощностью* пласта называют сумму толщин всех угольных слоев и всех прослоек пустой породы пласта от его кровли до его почвы. Сумма толщин только угольных слоев в пласте называется *полезной мощностью*.

По степени доступности угленосных отложений для разведки и эксплуатации различают бассейны открытые, закрытые и полузакрытые. *Открытые* угленосные отложения повсюду обнажены, *полузакрытые* – обнажены на части площади, а на остальной они залегают под толщей пород более молодого возраста. *Закрытые* же угленосные отложения целиком покрыты большой толщей минерального покрова более молодых пород.

Мировые запасы углей в целом (общие геологические) на 1980 г. оценивались в 14300 млрд т, в том числе каменных углей 9400 млрд т и бурых углей 4900 млрд т, причем это суммарные запасы угля и их подразделяют на доказанные, разведанные и извлекаемые.

Доказанные – это та часть ресурсов, которая может быть извлечена и использована.

Разведанные – это та часть сырья, которая подробно изучена, оценена как пригодная к извлечению на существующем техническом уровне, но извлечение которой экономически невыгодно.

Извлекаемые – это та часть ресурсов, которая при существующих технических возможностях и при современной конъюнктуре может извлекаться при разработке конкретного месторождения в настоящее время.

Все запасы разделены на следующие категории:

A_1 – эксплуатируемые или полностью готовые к эксплуатации месторождения, которые хорошо изучены;

A_2 – месторождения, запасы которых детально изучены и могут быть использованы для проектных работ;

B – месторождения, которые необходимо детально исследовать для последующего проектирования;

C_1 – месторождения, запасы которых детально не установлены, свойства изучены недостаточно и необходимы дополнительные геологические исследования;

C_2 – месторождения, запасы которых оценены по геологическим или геофизическим прогнозам.

Извлекаемые запасы определяются как A+B+C и они составляют до 60 % от уровня доказанных запасов.

Рассмотрим стадии развития (образования) твердых горючих ископаемых. В настоящее время различают три стадии (или три возраста) углей: торфяную, буроугольную и каменноугольную.

Торфяная стадия характеризуется наличием химически неизменных малоформенных элементов растений в основной аморфной, иногда в пластической массе. Растительный материал претерпевает разложение трех типов: тление, перегнивание и оторфенение, причем последнее – это превращение органического вещества практически без доступа воздуха под действием анаэробных бактерий под слоем воды.

Торф в естественном состоянии – это довольно сухая рассыпчатая масса бурого цвета или обводненная пластическая масса до черно-бурого цвета. Она является продуктом разложения опавших листьев, хвои, веток и поваленных деревьев. В зависимости от степени их разложения торфяники разделяются на верховые, переходные и низинные (табл. 5.5).

Таблица 5.5. Характеристики торфяников

Тип торфяников	Количество торфа, % от общих запасов	Степень разложения растительного материала, %	Зольность торфа, %	Влажность торфа, %
Верховые	37	20–40	2,5–4	89–94
Переходные	18	30–40	5–7	89–92
Низинные	45	25–50	6–14	85–92

В отличие от торфа **сапропели** (или жировые торфы) представляют собой мягкие резиноподобные образования, легко горят с выделением густого черного дыма. Исходным веществом сапропелей служат водоросли и мельчайшие микроорганизмы. Наиболее яркими примерами сапропелей являются балхашит и куронгит (по именам озер, где они залегают). Ниже приведен элементный состав сапропелей (в % на органическую массу):

	Куронгит	Балхашит
Углерод	79,7	73,8
Водород	12	10,9
Азот	0,7	0,6
Кислород	7,5	13,7
Сера	0,1	1,0

Буроугольная стадия характеризуется кислотными свойствами всей или части аморфной массы, потерей пластичности и полным отсутствием неразложившихся элементов растений. Бурый уголь может представлять собой:

- землистого вида бурую массу, микроскопически однородную и не содержащую включений;
- однородную, почти черную блестящую массу, дающую роровистый излом;
- землистого характера черно-бурую матовую массу, содержащую включения черного блестящего угля, внешне сходного с песком, и матового черного угля, очень сходного с древесным углем.

Они содержат много влаги и наощупь похожи на свежевыкопанную землю.

Есть разновидность бурых углей – **богхеды**, или чисто сапропелитовые угли. Они представляют собой плотную однородную массу бурого или черно-бурого цвета с роровистым изломом. При нагревании до 100–120 °С богхеды в виде тонких пластинок способны гнуться, легко воспламеняться при зажигании и горят ярким, сильно коптящим пламенем.

Каменноугольная стадия. Угли имеют черный цвет, бывают матовыми или блестящими, в них полностью отсутствуют вещества, растворимые в горячей водной щелочи. Ряд каменных углей заканчивается **антрацитами** – совершенно черными блестящими образованиями с высокой твердостью и плотностью. Они содержат самый высокий процент углерода. Встречаются каменные угли, имеющие вид серовато-черной массы (матовые угли), угли с меняющимися слоями (полосчатые) и угли, похожие на древесный уголь (волокнистые угли).

Сланцы занимают обособленное место среди твердых горючих ископаемых из-за высокого содержания в них минеральных веществ. По составу органиче-

Таблица 5.6. Выход и состав битумов, экстрагированных из различных твердых топлив

Твердые топлива	Выход битума, % (мас.)	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления, мг КОН/г
Торф	5–17	45–70	120–200
Бурые угли	3–25	30–125	100–270
Богхеды	5–8	60–65	100–110
Каменные угли	0,5–10	25–52	60–90

ской массы они относятся к сапропелитовым образованиям (но условия их происхождения отличаются).

Месторождений сланцев много и делятся они на малосернистые (до 2 % серы) и сернистые (2–8 % серы). К первым относятся эстонские сланцы, ко вторым – сланцы Среднего и Нижнего Поволжья. Органическую массу сланцев называют керогеном, причем содержание его в сланцах от светлого до темно-бурого цвета составляет 35 % (до 55 %), в коричневых и черных сланцах – до 35 %, а зольность их в среднем равна 60–65 %. Органическая масса сланцев состоит из углерода (66–77 %), водорода (7,5–9,5 %), серы (1,8–10 %), кислорода (11–15 %) и азота (0,4–1 %).

Твердые горючие ископаемые существенно различаются по элементному составу и еще больше по химическому анализу продуктов их экстракции (битумов) различными растворителями. В зависимости от природы твердого топлива выход и свойства битумов сильно меняются.

Выход и состав битумов при экстракции спирто-бензольной смесью приведены в табл. 5.6.

Как воски, так и смолы торфяных битумов содержат свободные кислоты и омыляемые вещества. Среди неомыляемых обнаружены триаконтан $C_{33}H_{68}$ и пентатриаконтан $C_{35}H_{72}$, а также предельный спирт $C_{27}H_{50}OH$ и другие кислородсодержащие соединения. В торфах кроме перечисленных веществ содержатся органические кислоты начиная с гомологов уксусной кислоты и кончая сложными.

Битумы богхедов, выделенные спирто-бензольной смесью, представляют собой смесь высокомолекулярных кислот и их ангидридов в неполимеризованном виде. Битумы слоистых богхедов почти целиком состоят из насыщенных углеводородов и ангидридов насыщенных кислот, кетонов и лактонов.

Битумы бурых углей. В них в больших количествах входят смеси кислот и омыляемых веществ. Были выделены спирты $C_{24}H_{49}OH$ (тетракозан), $C_{26}H_{53}OH$ (цериловый) и $C_{30}H_{61}OH$ (мирициловый), а также кислоты C_{25}–C_{30}.

Битумы более зрелых бурых углей отличаются от битумов землистых бурых углей: они заметно заполимеризованы, поэтому сохраняют кислотные свойства, типичные для битумов буроугольной стадии.

Битумы каменных углей нейтральны, т.е. не содержат ни свободных кислот, ни ангидридов. Нейтральна и гумусовая составная часть этих углей. Выделенные из битумов каменных углей циклические углеводороды представляют составную часть *бальзамов* растений, превратившихся в уголь и оставшихся без всяких изменений.

Таблица 5.7. Международная классификация каменных углей

Группы углей по спекаемости: вторая цифра кода	Группы углей по спекаемости: определяющий показатель — показатель вспучивания	Группы углей по спекаемости: определяющий показатель — число спекания	Кодификационный номер											Подгруппы углей по коксуемости: третья цифра кода	Подгруппы углей по коксуемости: определяющий показатель — дилатометрический показатель	Подгруппы углей по коксуемости: определяющий показатель — показатель Грей – Кинга
3	> 4	> 45							435	535	635			5	> 140	8
							334	434	534	634				4	50–140	G5–G8
							333	433	533	633	733			3	0–50	G1–G4
							332A 332B	432	532	632	732	832		2	< 0	E – G
2	2,5–4	20–15					323	432	523	623	723	823		3	0–50	G1–G4
									522	622	722	822		2	< 0	E G
							322	422	521	621	721	821		1	Дает только усадку	B – D
1	1–2	5–20				212	321 312	421 412	512	612	712	812		2	< 0	E – G
						211	311	411	511	611	711	811		1	Дает только усадку	E – G
0	0–0,5	0–5		100 A	100 B	200	300	400	500	600	700	800	900	0	Спекается	A
Классы углей / первая цифра кода			0	1		2	3	4	5	6	7	8	9			
Выход летучих, %			0–3	3–10: 3–6,5	3–10: 6,5–10	10–14	14–20: 14–16; 16–20	20–28	28–33	> 33	> 33	> 33	> 33			
Теплота сгорания, ккал/кг										7750	7200–7750	6100–7200	5700–6100			

Было показано, что если экстракцию бензолом или спирто-бензольной смесью проводить при 250–270 °С и давлении 5,0–5,5 МПа, выход битумов может быть существенно повышен (до 2,4–5,0 %). При этом можно выделить битумы трех видов: А – выход 0,4–0,6 %, Б – 2,5–3,8 % и С – 1,6–7,8 %.

Промышленные классификации каменных углей начали появляться в первой трети XX столетия, но до настоящего времени не найдено строгой, удовлетворяющей всем требованиям классификации. В 50-х годах XX столетия появились международные классификации, первым опытом которых является разработанная Угольным комитетом Европейской экономической комиссии ООН классификация, приведенная в табл. 5.7.

Под каменным углем по этой классификации понимают уголь, имеющий высшую теплоту сгорания более 5700 ккал/кг.

В центральной части таблицы находятся трехзначные цифры – коды углей. Первая цифра кода – класс угля, определяющим параметром которого является выход летучих веществ (классы 0–5) и теплота сгорания (остальные классы 6–9).

Классы подразделяются на четыре группы – 0, 1, 2, 3 (вторая цифра кода) по способности углей спекаться, определяемой по внешнему виду и величине королька (показатель вспучивания) или числом спекания.

Наконец, группы подразделяются на подгруппы по их коксующей способности, выраженной дилатометрическим показателем, или же по одному из типов кокса, полученного по способу Грей – Кинга.

5.3.2. ПОДГОТОВКА УГЛЕЙ К ПЕРЕРАБОТКЕ

Переработка твердых топлив должна включать в себя операции по усреднению гранулометрического состава, уменьшению содержания минеральных примесей и влаги. Совокупность этих операций называют *обогащением*. При обогащении обычно получают концентрат, промежуточный продукт (сростки породы с топливом) и пустую породу.

Основные примеси топлива – это влага и минеральные компоненты.

В л а г а. По Ребиндеру различают влагу химически связанную (внутреннюю), адсорбционную (гигроскопическую), капиллярную и свободную.

Внутренняя влага не может быть удалена существующими методами обезвоживания. Гигроскопическую можно извлечь сушкой (ее содержание в бурых углях до 14 %, в длиннопламенных – 8–10 %, в коксующихся – 2–4 %). Капиллярную и свободную влагу удаляют методами механического и термического обезвоживания (содержание такой влаги обычно 4–7 %).

М и н е р а л ь н ы е   к о м п о н е н т ы угля могут быть разделены на 4 основные группы:

а) минералы, занесенные в торфяник с ближайшей суши в виде обломков, пластинок, ила;

б) минералы, попавшие в торфяник вместе с растениями – углеобразователями или выделившиеся из растворов на стадии углеобразования;

в) минералы, попавшие в сформировавшиеся угольные пласты из растворов, содержащих породы (заполняют трещинки в угле или образуют почки и стяжения и эффективно извлекаются);

г) минералы в виде обломков, вмещающих породы, попавшие в уголь при добыче (не связанные с угольным веществом); освобождение угля от них не представляет трудностей.

Обычно процесс углеподготовки включает в себя три стадии: подготовка к обогащению, собственно обогащение и завершающие операции.

Подготовка угля к обогащению. Состоит из операций дробления, извлечения металлических частиц и грохочения.

Д р о б л е н и е различают крупное (до 100–200 мм), среднее (до 25–80 мм) и мелкое (до 3–10 мм). Кроме дробления различают также измельчение до размера частиц менее 3 мм, которое разделяют на грубое (до 0,5 мм) и тонкое (менее 0,5 мм). Дробят обычно в сухом виде, а измельчают в жидкостях.

Для крупного дробления применяют щековые и конусные дробилки, для среднего – зубчатые двухвалковые. Для мелкого дробления и грубого измельчения применяют молотковые дробилки и дезинтеграторы. Тонкое измельчение угля осуществляется в барабанных шаровых мельницах.

И з в л е ч е н и е м е т а л л и ч е с к и х ч а с т и ц производится с целью защиты дробильно-измельчительных устройств от попадания в них металлических фрагментов с помощью магнитных отделителей.

Г р о х о ч е н и е – это процесс механического разделения по крупности смеси разных по размерам зерен материалов на решетках, ситах или колосниках. Грохоты эффективно классифицируют при размерах отверстий не менее 6 мм и влажности углей 2–4 %.

Применяют инерционные или барабанные грохоты. У первых размер отверстий в ситах 50–300 мм, частота колебаний до 700 $мин^{-1}$, а у вторых размер отверстий 50–150 мм, частота вращения до 10 об/мин. Окончательное грохочение осуществляется на вибрационных или резонансных грохотах (размер отверстий 6 – 100 мм, частота колебаний 1000 $мин^{-1}$, амплитуда 2–3 мм).

В последнее время появился более эффективный процесс г и д р о к л а с с и ф и к а ц и и (грохочение с одновременной промывкой водой). По этому способу уголь смешивается с водой и в виде суспензии поступает на просеивающую поверхность, попадая под струи воды из сопел. При гидроклассификации устраняется запыленность среды, растет производительность и происходит четкое выделение фракций. При этом получают уголь трех классов – крупный (13–50 мм), мелкий (0,5–13 мм) и шлам (менее 0,5 мм).

Обогащение угля. Может осуществляться гравитационными методами и флотацией.

Г р а в и т а ц и о н н ы е м е т о д ы основаны на различных плотностях угля (1300–1400 кг/$м^3$) и породы (2200–2500 кг/$м^3$). Угольная пульпа подается на решетку, где пульсирующим потоком воды гравитационно разделяется на тяжелую породу (нижняя "постель") и верхний слой угольного концентрата (слои соответственно выводятся с решетки). Условия работы отсадочных машин следующие: частота колебаний 30–60 мин, амплитуда колебания столба воды 35–

110 мм, высота подъема "постели" 20–90 мм, скорость потока воды 10–20 см/с. Иногда для лучшего обогащения вместо воды применяют более тяжелые среды, в которых уголь лучше всплывает (тетрахлоруглерод, раствор хлорида кальция, хлорида цинка, магнетит в виде порошка и др.).

Для обогащения угля средних и крупных классов в утяжеленных средах применяют центробежные сепараторы, а мелких – гидроциклоны.

Обогащение угля ф л о т а ц и е й – один из совершенных технологических процессов для угля с частицами до 5 мм. В основе метода – различная смачиваемость угля (плохая) и породы (хорошая) водой. При пропускании через суспензию пузырьков воздуха, они избирательно прилипают к частицам угля и выносят последние в виде пены на поверхность, а частицы породы опускаются на дно. Для повышения эффективности флотации используют флотореагенты (керосин, легкие парафины и др.).

Содержание твердого материала во флотируемой пульпе не должно превышать 200–220 г/л.

Завершающие операции. Все они связаны с удалением влаги из продуктов обогащения угля.

Вначале на ситах или грохотах понижают остаточную влажность угля: до 6–12 % крупный уголь), 10–20 % (мелкий уголь), 22–28 % (шлам). Дальнейшее обезвоживание мелкого угля, шлама и флотоконцентратов производится в центрифугах или вакуум-фильтрах (получают конечный продукт с влажностью 8–9 %). Шламы и флотоконцентраты сушат в барабанных сушилках или в псевдоожиженном слое в восходящем потоке дымовых газов.

В последние годы начинает внедряться скоростная сушка угля в вихревых камерах, в которых уголь нагревается газом-теплоносителем до 400 °С за 1–2 с. Уголь в камеру подается шнеком и через сопла попадает в циклонную камеру, куда тангенциально поступает греющий газ; а затем вся смесь разделяется в другом циклоне.

Обрабатываются также шламовые воды, образующиеся при промывке углей, отсадке, обезвоживании и т.д. Эти воды содержат много частиц угля размером до 0,5 мм. Сначала их сгущают до влажности 50 %, затем осадок фильтруют на вакуум-фильтрах и сушат.

Отходы углеобогащения (породы) используют для производства цемента, бетона, строительного кирпича, а также в качестве удобрений в сельском хозяйстве.

5.3.3. НАЗНАЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

Исторически первым процессом переработки угля является коксование, сопровождавшееся выделением жидких продуктов. Поначалу эти продукты не находили практического применения, но с развитием техники на них обратили внимание и стали использовать как горючее, а затем и как химическое сырье.

В начале XX столетия ученые стали работать над тем, чтобы твердое минеральное горючее превратить в жидкое.

Впервые в 1913 г. Бергиус предложил гидрирование тяжелых фракций минерального сырья. В 1927 г. Пир (концерн "ИТ-Фарбениндустри", Германия), разработал технологию и установку по получению из лигнита 100 тыс. т бензина в год. В 1936 г. фирмой "Веба-Ойл АГ" были построены установки по гидрогенизационному ожижению угля при 300–700 атм. В 1945 г. Германия уже получала 4,7 млн т/год бензина из продуктов ожижения угля. Всю войну она провела на этом бензине (13 установок прямого гидрирования и 9 установок Фишера – Тропша). В период 1945–1955 гг. технология была предана забвению из-за мирового нефтяного бума.

В настоящее время (с 1957 г.) промышленная технология действует только в ЮАР (т.е. опять в стране, где до 1990-х годов существовало строжайшее эмбарго на поставки нефти). Там работают 3 установки: Сасол-1 (1957 г.) на 300 тыс. т/год, Сасол-2 (1981 г.) на 2200 тыс. т/год и Сасол-3 (1983 г.) на 2200 тыс. т/год (все установки по Фишеру – Тропшу). Расход угля на них 5,5–6,0 т/т ИЖТ (искусственного жидкого топлива).

В США действуют лишь малые опытные установки на 20 т угля/сут с получением 4,5 т ИЖТ/сут.

В России, в г. Тула, построена пилотная установка на 5 т угля в час (120 т/сут).

Таким образом, в развитых и богатых нефтью странах работы по ожижению угля ведутся с целью отработки технологий и создания научного инженерного задела на конец столетия, когда ожидается заметный дефицит нефти и ее дороговизна.

На сегодня все известные методы переработки угля, сопровождающиеся получением газообразных и жидких углеводородных продуктов, можно сгруппировать следующим образом.

Термодеструктивные процессы – полукоксование и коксование. Это процессы, связанные с перераспределением водорода и максимальным выводом углерода, причем последний (в виде кокса) является целевым продуктом, а небольшое количество насыщенных водородом газообразных продуктов – побочным. Для получения одной тонны углеводородных продуктов требуется переработать от 12 до 20 т угля.

Термокаталитический процесс полной переработки угля, включающий:

- паровоздушную газификацию угля, превращающую твердый энергоноситель в газообразный (синтез-газ);
- каталитический синтез углеводородов из синтез-газа по Фишеру – Тропшу в стационарном слое катализатора или в кипящем его слое, позволяющий получить углеводородный газ и моторные топлива;
- каталитический синтез метанола из синтез-газа; он может использоваться для получения высокооктановой добавки к бензинам (МТБЭ), либо непосредственно добавляться к бензинам как спирт-компонент;
- каталитический синтез углеводородов (бензина) из метанола:

Гидрокаталитический процесс – прямое гидрирование угля с вводом в процесс свежего водорода как реагента; и в результате такого гидро-

Таблица 5.8. Результаты сравнения процессов переработки угля

Процессы переработки	Средний к.п.д.	Целевой продукт	Расход угля, т/т ИЖТ
Термокаталитический по Фишеру – Тропшу	0,38	Бензин	6–7
	0,44	Дизельное топливо	5–6
Термокаталитический синтез бензина из метанола	0,44	Бензин	9–13
Термокаталитический синтез метанола	0,49	Метанол	8–12
Гидрокаталитический (прямое гидрирование)	0,56	Бензин	7–10

крекинга угля получается широкая гамма углеводородов, которые дают ценные моторные топлива.

Оставляя в стороне термодеструктивные процессы как нецелевые для получения топлив, дадим остальным относительную оценку по величине среднего теплового к.п.д. Под средним к.п.д. в данном случае понимают отношение суммы теплот сгорания конечных продуктов ожижения угля к теплоте сгорания всего количества затраченного на это угля (табл. 5.8).

Сопоставление этих процессов по некоторым эксплуатационным показателям дает следующую картину.

П р о и з в о д и т е л ь н о с т ь по целевому продукту наибольшая у прямого гидрирования, но если газификация ведется под высоким давлением, то производительности обоих методов выравниваются и даже термокаталитический процесс превосходит гидрокаталитический.

К а ч е с т в о   п р о д у к т о в лучше у гидрокаталитического процесса, так как у него получается бензин "премиум", тогда как у термокаталитического – только "рядовой". Однако термокаталитический вариант с получением бензина через метанол по качеству продукции близок к методике прямого гидрирования.

Р е а л и з а ц и я лучше у термокаталитического метода: уже действует несколько прмышленных установок, в то время как по методу прямого гидрирования работают пока только демонстрационные установки.

Т р е б о в а н и я   к   с ы р ь ю. Методом газификации (термокаталитическим) можно перерабатывать любой уголь, но продукты будут получаться дороже, чем по методу прямого гидрирования (гидрокаталитическому).

По комплексу показателей считается, что термокаталитические способы пока предпочтительней, тем более что они не требуют дополнительного водорода и реализуются при давлении не более 3 МПа.

5.3.4. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

5.3.4.1. ПОЛУКОКСОВАНИЕ

Полукоксование – это процесс термической переработки твердых горючих ископаемых без доступа воздуха при 500–550 °С. Продукты процесса: газ, смола (первичные продукты), подсмольная вода (смесь воды с тяжелой породой) и полукокс (твердый остаток). Полукокс содержит много летучих (16 %) и обычно применяется как сырье газификации для получения технологических и горючих газов. Особенность первичных смол – высокое содержание низкомолекулярных алифатических углеводородов, из которых после их извлечения и очистки от примесей можно получать моторные топлива, осветительные и смазочные масла. Газы полукоксования обогащены метаном – 40–50 % (об.), имеют относительно высокую теплоту сгорания (24 МДж/м^3) и используются как высококачественное бытовое топливо. Наиболее целесообразно подвергать полукоксованию торф и бурые угли.

Выход и состав продуктов полукоксования приведены в табл. 5.9. и 5.10.

Для распада более молодого топлива характерно меньшее количество полукокса, но повышенный выход смолы и газа. Газ содержит больше парафиновых углеводородов и водорода, а также диоксида углерода.

Таблица 5.9. Выход продуктов полукоксования

Топлива	Выход, % (мас.) на сухую массу			
	полукокс	первичная смола	подсмольная вода	первичный газ
Донецкий каменный уголь:				
"Д"	72	14	6	8
"ОС"	91	2	1	6
Бурый уголь:				
канско-ачинский	70	9	7	14
украинский	58	12	8	22
Торф	33–61	8–23	14–26	16–31
Ленинградский сланец	57–86	8–34	2–10	3–6

Таблица 5.10. Характеристики первичного газа полукоксования

Показатели	Бурый уголь (Украина)	Уголь (Кузбасс)	Сланец (Прибалтика)
Содержание в газе, % (об.):			
$CO_2 + H_2S$	42	13	17
CO	12	8	11
H_2	15	18	28
C_nH_{2n}	8	8	6
C_nH_{2n+2}	18	50	17
N_2	5	3	21
Теплота сгорания, МДж/м^3	15,5	27,1	17,4

Выход смолы и подсмольной воды больше у торфа и сланца, хотя немало их и у бурого и каменного углей. Примерно из 20–40 % смолы и подсмольной воды можно получать моторные топлива и масла, используя гидроочистку и другие процессы. Газ, богатый водородом и алифатическими углеродами, является прекрасным горючим.

При полукоксовании необходимо подводить в зону реакции много тепла (1,2–1,5 МДж/кг топлива).

Печи полукоксования бывают с внешним и внутренним обогревом. В первом случае тепло передается через стенку реакционной камеры от дымовых газов, и полностью исключен контакт их с парогазовой смесью. Во втором случае топливо непосредственно обогревается горячими газами. При этом теплообмен интенсивнее, но горячий теплоноситель (количество которого может доходить до 1000 м^3 на 1 т угля) смешивается с парогазовой смесью. В результате смесь разбавляется, и затрудняется ее разделение на конечные продукты. Тем не менее печи второго типа получили большее распространение, так как имеют большую производительность (300 т угля в сутки и выше), тогда как печи с наружным обогревом дают 15–30 т угля в сутки.

На рис. 5.6 схематически показана печь полукоксования с внутренним обогревом. Уголь *I* с размерами кусков 20–80 мм поступает в бункер печи. Печь имеет две параллельно работающие шахты (на рисунке показана одна) из огнеупорного кирпича. Высота шахты 16 м, площадь поперечного сечения 18 м^2. На первой стадии уголь сушат до остаточной влажности 1 %. Для этого газы из топки *5*, имеющие температуру 1200 °С, разбавляют холодным газом после дымососа из камеры *7*, и доводят температуру сушильного газа до 250–300 °С.

Подсушенное топливо по спускным стоякам пересыпается в зону полукоксования, причем стояки в данном случае выполняют функцию затвора, препятствующего смешению газов в зонах сушки и полукоксования.

Полукоксование идет при температуре 650–700 °С. Для того чтобы снизить температуру газов из топки с 1200 °С до этой температуры, к ним подмешивают некоторое количество газов из зоны полукоксования.

Образовавшуюся парогазовую смесь *VI* из камеры *9* выводят на конденсацию и охлаждение (и последующую переработку), а полукокс *II* снизу бункера зоны полукоксования выводят для целевых нужд. Для снижения температуры полукокса до 150–200 °С в центральную часть бункера подают холодный отопительный газ *VII*. В среднем, время пребывания угля в зонах сушки и полукоксования составляет 8–9 ч.

В табл. 5.11 приведен материальный баланс полукоксования буроугольных брикетов в печи с внутренним обогревом (на 100 кг влажного угля).

Выводимые из печи газообразные продукты очищают от унесенной угольной пыли и охлаждают до 130 °С в холодильнике скрубберного типа промывкой циркулирующей подсмольной водой. Доочистка газа от смоляного тумана производится в электрофильтрах. После этого газ охлаждают до 25–30 °С в трубчатых холодильниках и при этом конденсируют водяные пары и средние фракции смолы. На последней стадии очистки из газа удаляют пары легких углеводородов (газовый бензин) абсорбционным методом, после чего газ направляют потребителю.

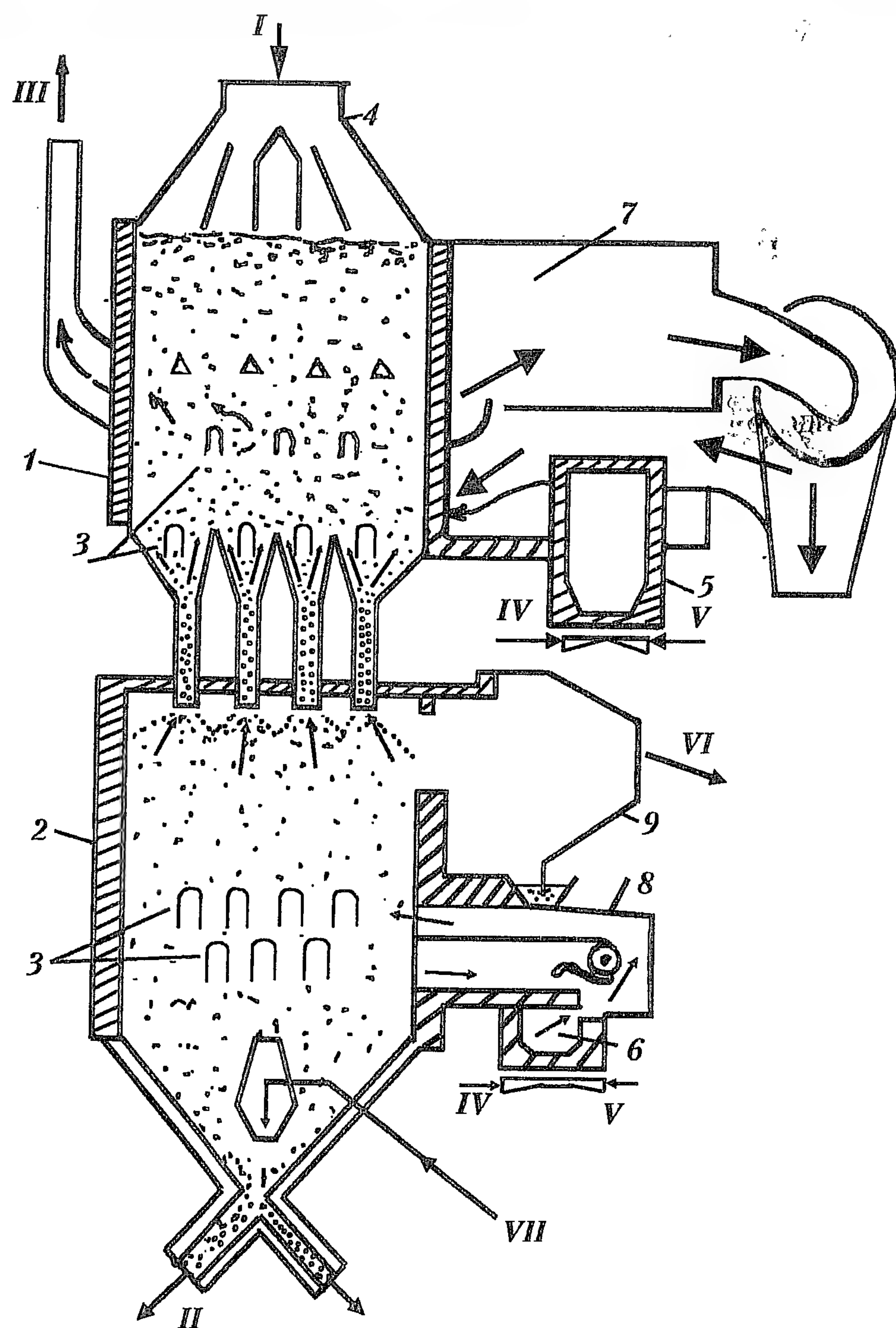


Рис. 5.6. Печь полукоксования с внутренним обогревом:
1 – камера сушки; *2* – камера полукоксования; *3* – колосники; *4* – бункер подачи угля; *5* – топка камеры сушки; *6* – топка камеры полукоксования; *7* – канал для сбора теплоносителя; *8* – распределительный канал теплоносителя; *9* – канал для сбора газа;
потоки: *I* – уголь; *II* – полукокс; *III* – дымовой газ; *IV* – топочный газ; *V* – воздух; *VI* – парогазовая смесь на конденсацию; *VII* – охлаждающий газ

Процесс полукоксования горючих сланцев имеет некоторые особенности: выход смолы полукоксования может составлять около 25 % (а в пересчете на органическую массу даже 60 %), и это выгодно отличает сланцы от других твердых горючих ископаемых.

Переработка сланцев затруднена из-за их повышенной зольности (40–60 %), а также перехода органической массы в пластическое состояние при 300–350 °С.

Таблица 5.11. Материальный баланс процесса полукоксования бурого угля

Показатели	кг	%
Взято:		
топливо (уголь влажный)	100,0	53,36
топливный газ	16,2	8,65
воздух в топке	30,7	16,38
газ для охлаждения полукокса	26,7	14,73
дополнительный газ в горелку (для инжекции)	12,9	6,88
Итого	187,4	100,0
Получено:		
полукокс	45,5	24,28
смола	11,2	5,98
газовый бензин	1,3	0,69
подсмольная вода	9,0	4,8
газ	84,9	45,3
в том числе:		
газ полукоксования	19,0	10,14
продукты сгорания	25,4	13,55
газ для охлаждения полукокса	27,6	14,73
дополнительный газ	12,9	6,88
дымовые газы из камеры сушки (в атмосферу)	21,5	11,47
водяные пары из камеры сушки (в атмосферу)	14,0	7,48
Итого	187,4	100,0

Сланцевая смола состоит из 82–84 % углерода, 9,5–10,5 % водорода и 5,5–6,5 % кислорода (кетоны, альдегиды, спирты, эфиры и фенолы). Поэтому из сланцев можно получать ряд продуктов, производство которых на основе нефтяного сырья невозможно или экономически не выгодно.

До настоящего времени сохраняет свое промышленное значение полукоксование сланцев для получения высококалорийного газа с теплотой сгорания 16–17 МДж/м^3, используемого в бытовых целях.

Для получения такого газа при полукоксовании надо исключить разбавление его газом-теплоносителем, в связи с чем полукоксование горючих сланцев ведут в аппаратах с наружным обогревом – камерных печах.

Камеры печи имеют высоту 9–10 м, длину 3,5–4,0 м ширину 0,4–0,45 м. Число камер может быть от 4 до 23, объединенных в батарею. Размеры кусков сланца 25–125 мм.

Результаты полукоксования прибалтийских сланцев в камерных печах приведены ниже:

Производительность камеры:
по сланцу, т/сут 16,5
по газу, м^3/сут 57,9
Влажность сланца, % 8,8
Теплота сгорания сланца, МДж/кг 13,4
Расход тепла на переработку сланца, МДж/кг 2,54
Удельный выход:
газа, м^3/т 339
смолы, кг/т 50

газового бензина, кг/т	19
коксозольного остатка, кг/т	620
Состав получаемого газа, % (об.):	
$CO_2 + H_2S$	17
C_nH_{2n}	6,3
O_2	0,8
CO	10,6
H_2	28,6
C_nH2_{n+2}	17,1
N_2	19,6
Теплота сгорания газа, МДж/м^3	17,4

В настоящее время разработаны более совершенные методы полукоксования путем скоростного пиролиза, т.е. нагреванием топлива до 400–450 °С и более высоких температур за очень короткое время (доли секунды). При этом вторичные реакции распада компонентов смолы не успевают развиться, и выход смолы возрастает.

В перспективе создание энерготехнологических установок, сочетающих использование твердого топлива как химического сырья и как энергоносителя, является одним из важнейших направлений технического прогресса.

5.3.4.2. КОКСОВАНИЕ УГЛЕЙ

Коксование – это метод термической переработки, состоящий в нагревании угля без доступа воздуха до 1000–1100 °С (образуются летучие продукты и кокс).

Целевым продуктом является кокс, используемый в металлургии (0,8 т на 1 т чугуна). Кокс имеет плотность 1800–1950 кг/м^3, насыпную плотность 400–500 кг/м^3, пористость 49–53 %; в нем содержится летучих 0,7–1,2 %, углерода 96,5 %, серы 1–2 %; влажность 5 %, зольность 10–11 %, теплота сгорания 32 МДж/кг.

Выход кокса составляет 70–80 %, остальное – летучие продукты.

При охлаждении и разделении летучих получают надсмольную аммиачную воду (сульфат аммония), смолу, обогащенную ароматическими углеводородами, и высококалорийный топливный газ.

Большие масштабы металлургической промышленности и, соответственно, мощности по выработке кокса обусловливают получение значительного количества продуктов коксования, исчисляемого сотнями тысяч тонн. Поэтому, до середины 20-го столетия коксохимия была основным поставщиком сырья для органического синтеза. В настоящее время это лидирующее положение утрачено, но тем не менее коксохимия остается в числе важных источников сырья в производстве пластмасс, химических волокон, синтетических каучуков, красителей и др.

Отличительной особенностью каменных углей является переход их органической массы (ОМУ) в пластическое состояние при 350–450 °С.

Коксуют угли с внешним подводом тепла. При его нагревании до 200 °С испаряется влага и удаляются растворенные в угле газы (метан и азот). При даль-

нейшем нагревании до 300 °С разложение угольного вещества несколько интенсифицируется, однако существенной потери массы еще не наблюдается.

В температурном диапазоне 350–450 °С уголь из сыпучего состояния переходит в пластическое (тестоподобное) за счет того, что начинается выделение смолы. При дальнейшем повышении температуры до 500–550 °С происходит резкое уменьшение массы угля и бурное выделение газа и смолы. Постепенно жидкая фаза исчезает, а твердый остаток превращается в полукокс.

При последующем увеличении температуры до 900–1000 °С протекают термохимические превращения в твердой фазе, и полукоксовая структура переходит в коксовую. Твердый остаток уплотняется, увеличивается его прочность и уменьшается объем – происходит усадка, благодаря чему "коксовый пирог" отделяется от стенок камеры, что облегчает его выгрузку.

На рис. 5.7 показан схематический разрез коксовой камеры и кривые температурного поля по ее ширине в разные периоды времени коксования.

Из-за малой теплопроводимости шихты [($2 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К)] температура в центре камеры заметно ниже, чем у стенок, и она выравнивается лишь через 13–14 ч.

К числу основных факторов, влияющих на выходы продуктов коксования, относятся свойства перерабатываемого угля (табл. 5.12). Видно, что при переходе от газового угля к отощенно-спекающемуся (т.е. по мере уменьшения выхода летучих) нарастает выход кокса при соответствующем снижении количеств смол, бензола, газа и пирогенетической воды.

Более наглядно взаимосвязь между выходом летучих из угля и выходами смолы, газа и кокса видна из рис. 5.8. Что касается состава газа, то, как следует из табл. 5.13, увеличение выхода летучих приводит к нарастанию в газе концентраций метана, оксида углерода и олефинов, а содержание азота и водорода снижается.

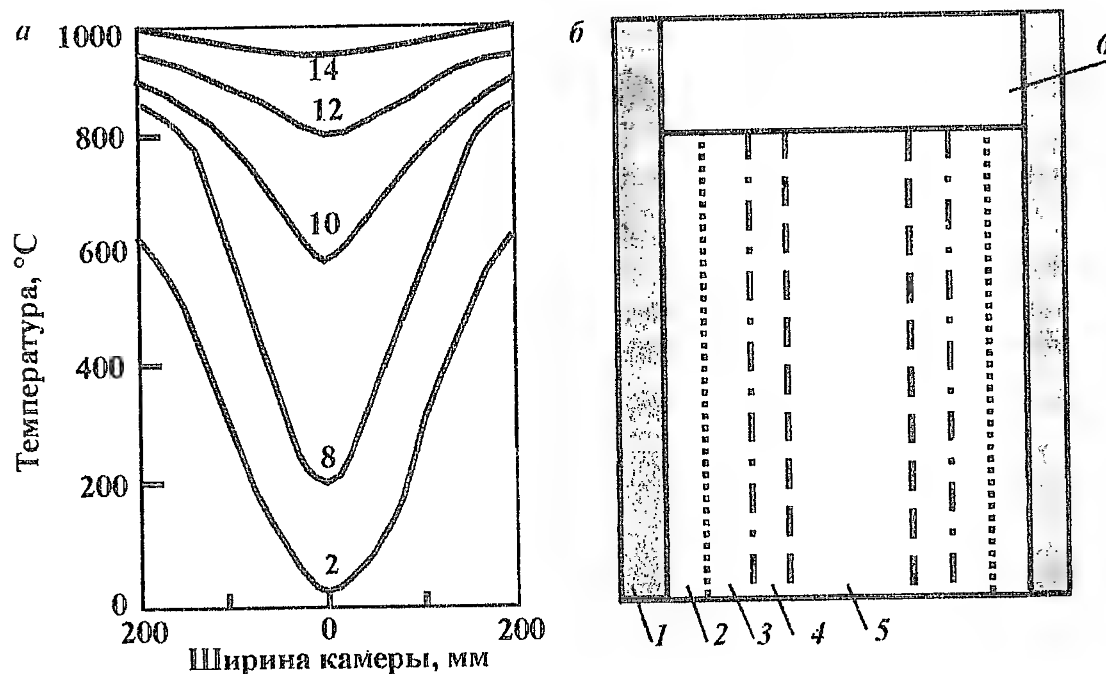


Рис. 5.7. Динамика процесса коксования:
а – распределение температур по сечению коксовой камеры (цифры на кривых – время от начала коксования, часы); *б* – разрез коксовой камеры (*1* – стенка, *2* – готовый кокс, *3* – полукокс, *4* – пластический слой, *5* – шихта, *6* – подсводовое пространство)

Таблица 5.12. Выход продуктов коксования из донецких углей

Продукты	Выход, % на сухой уголь			
	газовый	жирный	коксовый	отощенно-спекающийся
Кокс	72,57	75,03	81,41	85,86
Пирогенетическая вода	5,27	5,10	2,87	1,7
Смола	4,83	4,41	3,07	1,85
Сырой бензол	1,37	1,05	0,8	0,38
Газ	14,74	13,0	10,85	9,9
Аммиак	0,22	0,22	0,26	0,2
CO_2 и сероводород	1,0	1,19	0,74	0,11

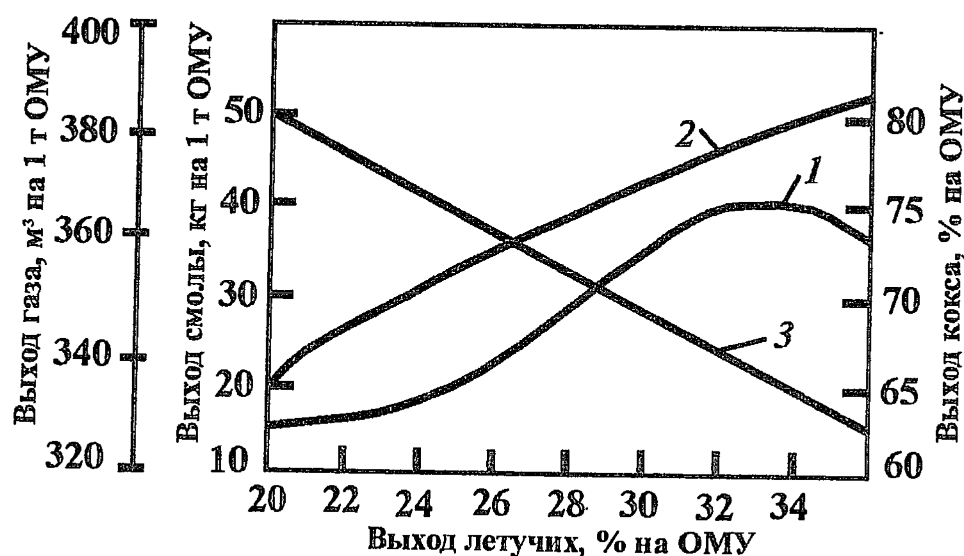


Рис. 5.8. Зависимость выхода газа (*1*), смолы (*2*) и кокса (*3*) от содержания летучих веществ в органической массе угля (ОМУ)

Таблица 5.13. Состав коксового газа [в % (об.)] при разном выходе летучих

Выход летучих, %	H_2	CH_4	CO	C_nH_{2n}	CO_2	N_2	O_2
20	64	23	4,5	2	3,5	3,5	1,5
27	62	26	5	3	2	1,5	0,5
34	57	30	7	4	0,7	1	0,3

Увеличение выхода летучих приводит к нарастанию количества метана, CO и нафтенов и уменьшению количества водорода.

Важна также температура процесса. Так, для угля с выходом летучих 25 % по мере увеличения температуры от 1000 до 1147 °C возрастает объем прямого газа, а его плотность и теплота сгорания уменьшаются.

В коксовых печах уголь находится в узких камерах из огнеупора с подводом тепла через боковые стенки камер за счет сжигания в них газа. Процесс коксования очень длителен: 12–14 ч. Камеры имеют высоту 5–6 м, ширину 0,42–0,45 м, длину 15–16 м. Коксовый пирог выдавливают машиной, поэтому его ширина с машинной стороны равна 0,37–0,40 м. Современные печи объединяют в батареи

по 50–60 камер, а 2–3 таких батареи образуют блок коксовых печей, обслуживаемых одной машиной.

Выводимый из печей коксовый газ содержит большое количество ценных продуктов, подлежащих извлечению и последующей переработке. В частности, в 1 м^3 прямого коксового газа содержится (в граммах):

Водяные пары	250–450
Пары смолы	80–150
Ароматические углеводороды	30–40
Аммиак	8–13
Нафталин	до 10
Сероводород	6–40
Цианид водорода	0,5–2,5
Пиридиновые основания	0,4–0,6

На рис. 5.9 изображена принципиальная схема извлечения продуктов, содержащихся в коксовом газе. В схему входят охлаждение газа, очистка от твердых частиц и паров смолы, улавливание аммиака и пиридиновых оснований, отделение ароматических углеводородов и очистка от сернистых соединений и диоксида углерода. Кроме того, несомненно представляет интерес переработка смолы как сырья для получения жидких топлив и химических продуктов.

Охлаждение газов – это обычно первый этап их обработки. Для этого используют теплообменники смешения (скрубберы), эффективность которых высока, но в них загрязняется вода, которая поэтому подлежит дополнительной очистке. Широко используется также кожухотрубчатые теплообменники и холодильники.

Очистка газов от твердых частиц и паров смолы производится в аппаратах двух категорий: сухие и мокрые.

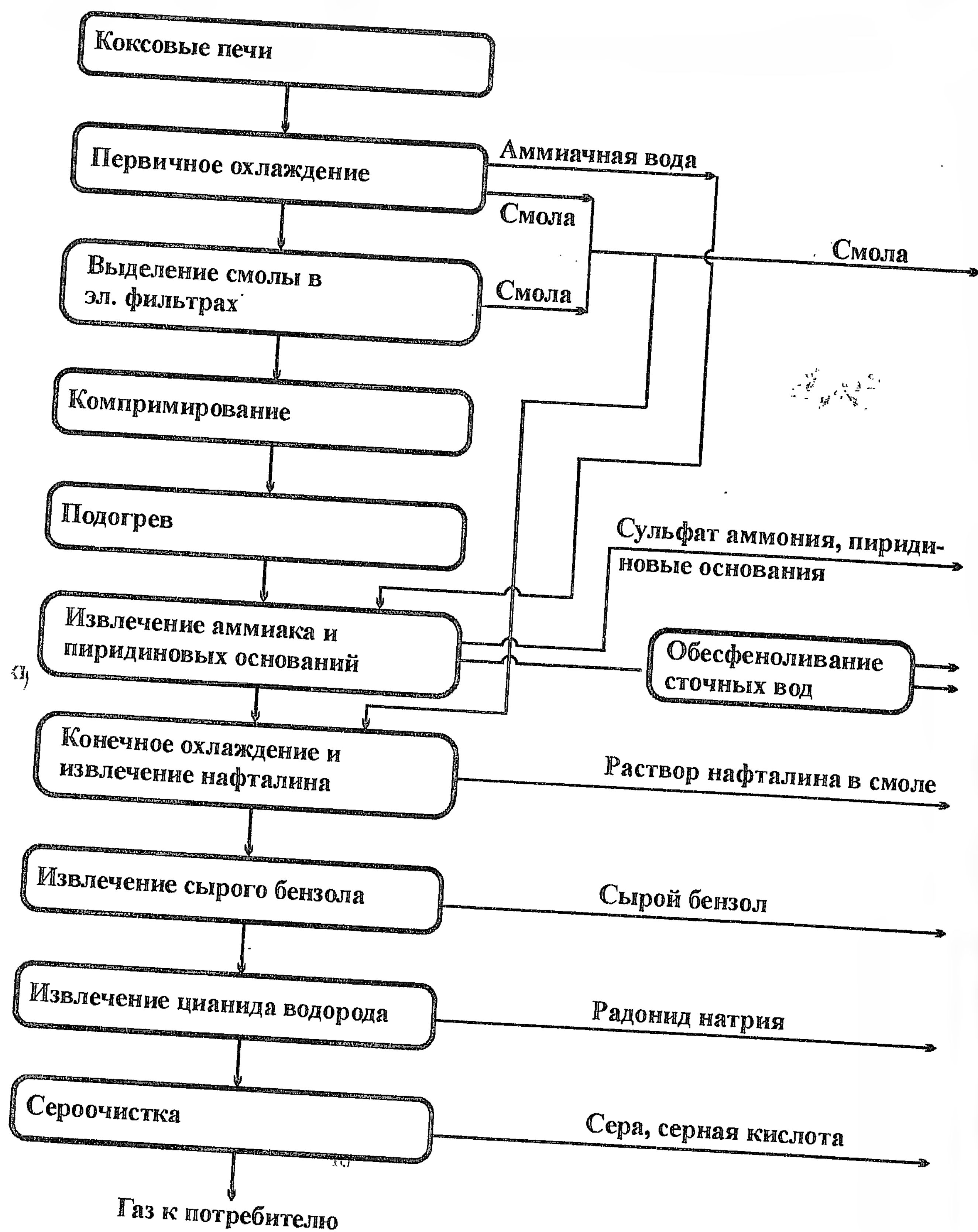
Сухие аппараты – это циклоны и мультициклоны, принцип действия которых основан на гравитационном отделении твердых частиц.

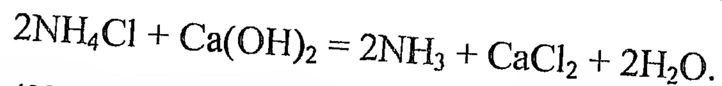
Простейшие пылеуловители мокрого типа – полые, насадочные или тарельчатые скрубберы, а также коагуляционные мокрые пылеуловители и пенные аппараты. Работа коагуляционного мокрого пылеуловителя основана на интенсивном дроблении на мелкие капли орошающей жидкости газовым потоком, движущимся с высокой скоростью (100–150 м/с). Аппарат имеет форму трубы Вентури, в которой газ поступает в конфузор, а жидкость – в горловину. Такие аппараты позволяют улавливать очень мелкие пылинки (0,1–1,0 мкм), однако имеют повышенное гидравлическое сопротивление (порядка 20–30 кПа).

Пенные пылеуловители – это барботажные тарельчатые аппараты, в которых газ движется со скоростью 2–3 м/с и, проходя через слой жидкости, оставляет в ней твердые частицы размером 1–2 мкм.

Но наиболее эффективный метод пылеочистки – это электрофильтры, в которых удаляются частицы и капли размером менее 0,1 мкм. Как правило, газ чистят в две-три ступени: на первой ставят циклоны, а окончательную очистку осуществляют в электрофильтрах.

Улавливание аммиака и пиридиновых оснований. Аммиак содержится в газе из коксовых печей в количестве 8–13 г/м^3, из которых




Рис. 5.9. Схема извлечения продуктов, содержащихся в прямом коксовом газе

около половины растворяется в надсмольной воде при первичном охлаждении коксового газа (при охлаждении газа водой) в виде аммония $(NH_4)_2CO$, $(NH_4)_2S$ и NH_4CN, легко разлагающихся при нагревании до 50–60 °С. Другие соединения [NH_4Cl, NH_4CNS, $(NH_4)_2SO_4$] разлагаются раствором $Ca(OH)_2$, например:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Поэтому улавливание аммиака происходит в две стадии: выделение его из водной среды и связывание (вместе с аммиаком, содержащимся в газе) серной кислотой в сульфат аммония (удобрение). Для этого коксовый газ, очищенный от паров смолы в электрофильтрах, подогревают до 50–60 °С и подают в барботажный аппарат – сатуратор, в который также подают серную кислоту. Кристаллы сульфата аммония оседают в нижней конической части сатуратора, откуда направляются в отстойник.

Наряду с улавливанием аммиака серная кислота осуществляет связывание содержащихся в коксовом газе легких пиридиновых оснований ($C_nH_{2n-5}N$). Этих соединений в газе примерно в 20 раз меньше, чем аммиака, однако их извлечение является технологически необходимым и экономически целесообразным, так как благодаря этому остальные продукты, выделяемые из коксового газа, получаются более чистыми.

Улавливание ароматических углеводородов, которых в газе содержится около 30–40 г/м^3, производится абсорбцией жидкими поглотителями. В качестве абсорбента применяют поглотительное масло – фракцию той же каменноугольной смолы, выкипающую в пределах 230–300 °С и очищенную от фенолов и пиридиновых оснований. Расход абсорбента составляет 1,5–1,6 л/м^3 газа.

Ароматику выделяют из коксового газа при 25–30 °С в насадочных скрубберах (в трех последовательно), а насыщенный абсорбент подвергают дистилляции с острым паром в колонне, предварительно нагрев его до 145–180 °С. Десорбированные углеводороды (сырой бензол) имеют в своем составе (в %):

Бензол	65–80
Толуол	10–15
Ксилолы	4–7
Триметилбензолы	0,3–0,7
Непредельные соединения (циклопентадиен, стирол, кумарон, циклогексен)	5–15
Сернистые соединения (сероводород, сероуглерод, тиофеновые)	0,2–2,0
Насыщенные и гидроароматические углеводороды	0,3–1,1

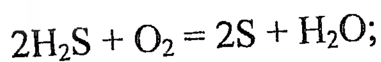
При разделении сырого бензола его вначале подвергают сернокислотной или каталитической гидроочистке от непредельных соединений, а затем ректификацией с острым паром выделяют его компоненты. Кубовые остатки ректификации используют для получения стирол-инденовых полимерных смол.

Очистка газа от сернистых соединений и диоксида углерода. При газификации угля более 90 % серы превращается в H_2S, а остальное – в CS_2, COS, тиофен C_4H_4S и меркаптаны. Очистка должна быть глубокой, так как допускается содержание серы для синтеза не более 2 мг/м^3.

Существуют следующие методы сероочистки:

а) получение концентрированного сероводорода с последующим окислением в серу или серную кислоту;

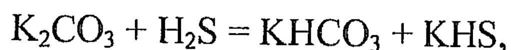
б) непосредственно окисление сероводорода в серу:



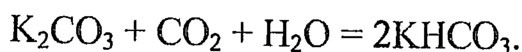
$2H_2S + O_2 = 2S + H_2O$;

в) методы одновременного улавливания аммиака и сероводорода (метод применим только для коксового газа, где содержится аммиак и сероводород).

Наиболее простой и распространенный – карбонатный метод: очистка 15–20%-м раствором K_2CO_3 или Na_2CO_3. Основные реакции:



$$K_2CO_3 + H_2S = KHCO_3 + KHS,$$



$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3.$$

Из газа извлекают сразу H_2S и CO_2 при 35–30 °С (в очищенном газе содержится 2–3 г/м^3 сероводорода); десорбция производится при 70–100 °С и давлении 1–2 МПа.

По аналогичной же схеме очищают газ раствором моноэтаноламина (МЭА). Абсорбция осуществляется 15–20%-м раствором МЭА при 10–30 °С и давлении 0,2–0,6 МПа, десорбция – при 115–130 °С и давлении 0,15 МПа. Конечное содержание сероводорода снижается в газе до 5 мг/м^3, а CO_2 – до 0,01 % (об.).

Как обычно, в качестве абсорбентов используется диметиловый эфир полиэтиленгликоля, N-метилпирролидон, смесь диизопропиламина с сульфоланом, метанол и др.

В итоге очищенный газ (который называют "обратным коксовым газом", так как 40–45 % его возвращают для обогрева коксовых печей), содержит в своем составе [в % (об.)]:

CO_2 1,5–2,7
N_2 1,4–2,3
O_2 0,3–0,8
H_2 53–62
CO 4,6–6,3
CH_4 22,6–25,7
C_2 и выше 1,5–2,7

Использование жидких продуктов, образующихся при термической переработке угля, подразумевает в первую очередь переработку смол.

При полукоксовании и коксовании образуется жидкая фракция – смола, содержащая большое количество ценных веществ: фенолы, органические кислоты, азотистые основания, а также различные углеводородные фракции (воски, парафины), пригодные для получения моторных топлив.

Выход и состав первичных смол, получаемых при полукоксовании различных видов твердого топлива, приведен в табл. 5.14.

Таблица 5.14. Выход и состав смол, получаемых при полукоксовании различных твердых топлив

Показатели	Торф	Бурый уголь	Каменный уголь	Сланцы
Выход на сухое топливо, % (мас.)	5–9	6–10	7–12	До 18
Плотность, г/см^3	0,95–1,05	0,9–1,0	0,96–1,08	0,95–1,0
Содержание в смоле, % (мас.)				
фенолов	15–22	10–20	20–35	До 25
органических кислот	1,5–2,0	0,1–1,05	–	До 25
органических оснований	1,0–3,5	0,8–1,4	До 2,5	0,2–0,5
нейтральных веществ	40–60	До 65	40–60	До 65
твердых парафинов	3–8	7–19	4–6	–

Таблица 5.15. Выход продуктов из смол при разных методах их переработки

Методы переработки смолы	Выход, % (мас.)							
	бензин	дизельное топливо	мазут	парафин	пек	кокс	смазочное масло	газ и потери
Дистилляция при разной глубине отбора фракций	6	21	43	9	2	9	–	10
	5	36	29	9	2	9	–	10
	3	5	59	11,5	–	11,5	–	10
Дистилляция с крекингом	16	24	40	–	–	8	–	11
Дистилляция с крекингом и селективной экстракцией	15	38	34	–	–	6	–	6
Дистилляция с выработкой смазочных масел	15	30	34	–	–	6	7	7
Гидрогенизация различных фракций	20	39	–	13	–	–	18	10
	80	–	–	–	–	–	–	20

До направления смолы полукоксования на переработку ее обезвоживают путем отстаивания с одновременным подогревом до 60–70 °С. Если отстаивание дает остаточное содержание воды более 0,2–0,5 %, то смолу подвергают центрифугированию.

По элементному составу смола близка к тяжелым нефтям: содержит до 19 % высокомолекулярных парафинов, сравнительно мало асфальтенов (3–6 %) и почти не содержит карбоидов. В зависимости от условий переработки из смолы могут быть получены в различных соотношениях бензин, дизельное топливо, смазочные масла, парафин, мазут и беззольный кокс (табл. 5.15).

При дистилляции основными продуктами являются дизельное топливо и мазут, на долю которых приходится около 65 %. Если включить крекинг, то количество бензина увеличится с 3–6 % до 15 %, а при включении гидрогенизации его можно довести до 80 %.

Фракции, получаемые при разгонке или крекинге буроугольной смолы, почти всегда не являются товарными продуктами и нуждаются в целом ряде очисток. Очистки могут быть следующими:

а) обработка раствором щелочи для удаления кислых продуктов, главным образом фенолов; образующиеся феноляты натрия затем разлагают диоксидом углерода, а выделяющиеся фенолы разделяют ректификацией;

б) обработка обесфеноленных фракций раствором серной кислоты (обеспиридинивание) для удаления асфальтенов, азотистых оснований, тяжелых смолистых веществ;

в) экстракционная очистка с применением растворителей (метанол, жидкий диоксид серы, фенол), которые хорошо растворяют кислые составляющие и асфальтены и плохо – углеводороды.

г) адсорбционная очистка путем пропускания паров соответствующих фракций через слой активной глины.

Рассмотрим один из вариантов *переработки буроугольной смолы*.

Обезвоженную смолу подвергают дистилляции с получением газа, легкой и средней фракций и остатка. Легкую фракцию направляют на кислотно-щелочную очистку, среднюю – на крекинг, а остаток – на коксование.

Крекинг дает газ, бензин (на очистку), среднюю фракцию (на селективную очистку и кристаллизацию парафина) и остаток возвращается на дистилляцию.

Коксование дает газ, среднюю фракцию (идет на крекинг), тяжелую фракцию (возвращается на повторную дистилляцию) и кокс как готовый продукт.

Кристаллизация парафина дает сырой парафин и масло.

В результате еще и других технологий в итоге получают газ, бензин, дизельное топливо, смазочное масло, парафин, мазут и кокс, в следующих количествах (в %):

Газ	10
Бензин	15
Дизельное топливо	30
Смазочное масло	7
Парафин	10
Мазут	20
Кокс	8

Характерная особенность первичной смолы полукоксования прибалтийских сланцев – полное отсутствие в ней твердых парафинов и большое содержание кислородных соединений. Некоторые характеристики такой смолы приведены ниже:

Плотность, г/см^3	1,0–1,1
Начало кипения, °С	130–150
Выкипает, % (мас.):	
до 200 °С	3–10
до 250 °С	10–30
до 300 °С	25–40
до 350 °С	45–60
Элементный состав, %:	
углерод	83–84
водород	7–9
сера	0,5–0,9
кислород + азот	6–7
Теплота сгорания, МДж/кг	3,6–3,9

Первой стадией переработки сланцевой смолы является дистилляция, в результате которой получают автомобильный бензин (до 180 °С), тракторный лигроин (180–225 °С), дизельное топливо (225–325 °С) или остаток выше 325 °С. Все эти продукты подвергаются очисткам упомянутыми выше методами.

Остаток перегонки имеет высокую вязкость, поэтому его используют для получения асфальта или битумов, окисляя воздухом при 240–270 °С.

Переработка каменноугольной смолы, получаемой при коксовании углей, имеет свои особенности, связанные с ее составом. Ежегодно в мире производится около 16 млн т смолы. Из нее вырабатываются исходные вещества и полупродукты для синтеза красителей, полимерных материалов, фармацевтических и парфюмерных препаратов.

Таблица 5.16. Состав каменноугольной смолы

Компоненты	Содержание в смоле, %	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Нафталин	8–12	80,2	217,9
α-Метилнафталин	1–1,5	–30,7	244,8
β-Метилнафталин	1,5–2,0	34,4	241,1
Антрацен	1,2–1,8	217,5	340,7
Фенантрен	4,5–5,5	99,5	336,8
Аценафтен	1,2–1,8	95,0	276,5
Дифенил	0,1–0,2	70,6	254,9
Флуорен	1–2	114,5	295,5
Пирен	1,2–1,8	151	393
Бензпирен	Следы	176	496
Хризен	0,8–1,2	255	440
Фенол	0,2–0,4	40,6	181,9
Крезолы	0,4–0,8	12–35,5	190,8–202
Ксиленолы	0,3–0,5	26–75	203–225
Дифениленоксид	06–0,8	86	285,1
Карбазол	1,3–2,5	245	353
Дибензотиофен	0,2–0,3	97	333
Хинолин	0,1–0,3	–14,5	237,7
Индол	0,2–0,4	52,5	253
Тионафтен	0,3–0,4	32	219,5
Инден	0,1–0,2	–2	182
Кумарон	0,1–0,2	–18	174

Каменноугольная смола образуется в результате пирогенетического разложения первичной смолы в процессе коксования при 850–950 °С, поэтому она содержит наиболее термически стойкие соединения ароматического строения и их гетероциклические аналоги, что видно из табл. 5.16.

Средние показатели каменноугольной смолы следующие:

Плотность, г/см^3 1,150–1,220
Содержание веществ,нерастворимых в толуоле, % от безводной смолы 7,1–8
Фенолы 0,5–2,1
Нафталин 7,3–10,5
Антрацен (сырой) 4,5–5,6
Пиридиновые основания 0,1–0,2
Хинолиновые основания 1–3

Подготовка каменноугольной смолы к переработке заключается в ее обезвоживании и обессоливании. Обезвоживают смолу в две стадии: вначале отстаивают в обогреваемых хранилищах при 70–80 °С, а затем греют до 125–135 °С в трубчатой печи и направляют в испаритель, в котором из-за резкого падения давления из смолы выделяются пары воды и некоторое количество легкой фрак-

Таблица 5.17. Параметры отбора фракций при переработке каменноугольной смолы

Фракции	Выход, % на смолу	Температура отбора, °С
Фенольная	0,7–1,0	170–175
Нафталиновая	10–11	200–205
Поглотительная	5–6	235–240
Антраценовая:		
I	8–10	270–280
II	3–5	300–305
III	9–12	310–320
Пек	53–58	>360

ции. Пары конденсируют, и легкую фракцию используют в качестве орошения в колонне разделения смолы.

Разделение смолы на фракции осуществляют в ректификационных колоннах установок непрерывного действия. Смолу греют в печи до 380–400 °С и направляют в выносной испаритель, где пары отделяются от жидкого остатка (пека). Пек выводят из испарителя, охлаждают и направляют в сборник, а пары подают в ректификационную колонну, в нижнюю часть которой вводят перегретый водяной пар. Фракции, которые выводят из колонны, приведены в табл. 5.17.

Самый крупнотоннажный продукт перегонки – пек, представляющий собой смесь многоядерных углеводородов и гетероциклических соединений. Пек, выводимый с установки, охлаждают до 145–160 °С в закрытых емкостях – пенотушителях, а затем гранулируют под слоем воды. В зависимости от температуры размягчения пеки бывают мягкие (размягчаются при 40–55 °С), среднетемпературные (65–90 °С) и высокотемпературные (130–150 °С).

Пек применяют как связующее для получения электродных изделий, для производства мягкой кровли, в дорожном строительстве, для выработки битумных лаков и высококачественного беззольного кокса (в печах, аналогичных по конструкции печам коксования твердого топлива).

5.3.5. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

Термокаталитический метод переработки угля – это термический метод газификации угля в сочетании с каталитическим превращением газа газификации в жидкие углеводородные топлива. Поскольку метод этот многостадиен, рассмотрим его по стадиям.

5.3.5.1. ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Это высокотемпературный процесс взаимодействия углерода топлива с окислителями с получением горючего газа – H_2, CO и CH_4. В качестве окислителей используют кислород (или обогащенный кислородом воздух), водяной пар и диоксид углерода. В зависимости от соотношения исходных реагентов, температуры, продолжительности реакции и других факторов можно получить газовые смеси самого разного состава.

Впервые газификацию угля в 1835 г. провели в Англии. В СССР в 50-х годах было 350 газогенераторных станций, включавших 2500 газогенераторов. Однако впоследствии в большинстве стран эту отрасль свернули из-за достаточно больших запасов нефти и природного газа. Сейчас эта отрасль вновь возрождается.

Достоинства газификации:

1) возможность перехода серы в газы H_2S и SO_2, откуда ее легче извлечь, чем из продуктов прямого гидрирования или сжигания угля (при этом происходит отравление атмосферы);

2) возможность синтеза углеводородов из газа при более мягких условиях, чем при прямом гидрировании.

Вариантов газификации очень много:

- по компонентам дутья (пар – воздух, пар – O_2, пар);
- по характеру слоя угля (стационарный, кипящий);
- по давлению (атмосферное, повышенное до 3 МПа);
- по температуре (от 800 до 1200 °С):
- по способу золо- или шлакоудаления (сухой, жидкий);
- по способу подвода тепла (непосредственно, через стенку);
- по способу получения газа заданного состава и с заданной теплотой сгорания (низкой – 6–7 МДж/кг, средней – 12–18 МДж/кг и высокой – 30–35 МДж/кг).

Газификации может быть подвергнуто большинство твердых горючих ископаемых, и при этом можно получить газ заданного состава или заданной теплоты сгорания, поскольку эти параметры в значительной степени определяются температурой, давлением и составом применяемого дутья.

Газ с низкой теплотой сгорания образуется при использовании воздушного или паровоздушного дутья. В нем много балласта (азота) – до 40–50 % (об.), поэтому он имеет низкую теплоту сгорания. Применяется в топках промышленных печей.

Газ со средней теплотой сгорания получают в процессах паровой или парокислородной газификации твердых топлив под давлением 2,0–2,5 МПа. По составу он представляет собой смесь оксидов углерода, водорода и небольшого количества метана: CO_2 – 30–35 %, CO – 10–13 %, H_2 – 38–40 %, CH_4 – 10–12 %.

По экономическим соображениям такие газы применяют в ограниченных масштабах.

Газ с высокой теплотой сгорания, приближающийся по этому показателю к природному газу, в настоящее время в промышленных масштабах не производят, однако технология его получения в ряде случаев отработана на достаточно крупных опытно-промышленных установках.

Газы заданного состава предназначены для синтеза химических продуктов и представляют собой смеси водорода с азотом или оксидом углерода (в широком диапазоне соотношений) либо технический водород. Представление о составе таких газов и о получаемых из них продуктов дает табл. 5.18.

При взаимодействии углерода топлива с газопаровыми потоками (O_2, CO_2, водяной пар) при высоких температурах в получаемом генераторном газе при-

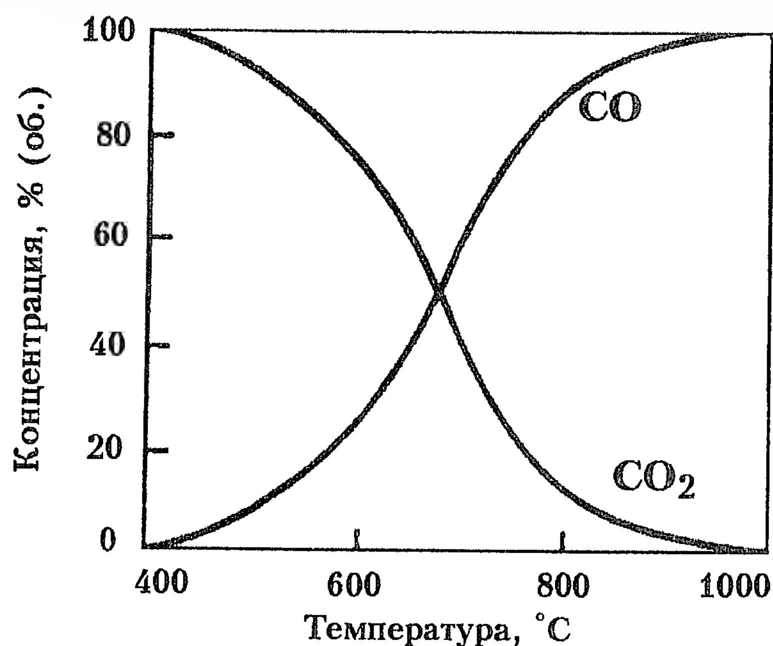


Рис. 5.10. Зависимость выхода CO и CO_2 от температуры коксования (кривые Будуара)

сутствуют в разных пропорциях одни и те же компоненты – CO, CO_2, H_2, CH_4. Однако реакции, по которым они могут быть получены, крайне разнообразны, и на них существенно влияет температура.

На рис. 5.10 в качестве примера показана зависимость равновесного состава газа от температуры для одной из реакций ($C + CO_2 = 2CO$). Видно, что по мере увеличения температуры в газе нарастает концентрация конечного продукта (CO) и уменьшается содержание исходного газа CO_2.

Существует несколько типов "идеальных" генераторных газов:

- воздушный газ, получаемый при взаимодействии углерода с кислородом воздуха ($2C + O_2 + 3{,}76N_2 = 2CO + 3{,}76N_2 + 219{,}1$ кДж);
- водяной газ – продукт взаимодействия углерода с водяным паром ($C + H_2O) = CO + H_2 - 132{,}8$ кДж);
- полуводяной газ, получаемый паровоздушным дутьем;
- оксиводяной газ, который получается на парокислородном дутье при том же условии, что и полуводяной, но его отличительная особенность – отсутствие балласта (азота).

Составы и выходы "идеальных" генераторных газов приведены в табл. 5.19.

Основные свойства углей, влияющие на их газификацию, следующие.

Спекаемость каменных углей в области 400–450 °С, которая завершается к 600 °С. Она является нежелательным явлением и для ее устранения при газификации в плотном слое применяют различные перемешивающие устройства, разрыхляющие слой. Не спекаются торфы, бурые угли, антрациты, тощие и длиннопламенные каменные угли. В табл. 5.20, где приведены характеристики углей, отражена также склонность углей к спеканию.

Ш л а к о о б р а з у ю щ а я   с п о с о б н о с т ь – это свойство минеральной части топлива превращаться в прочную спекшуюся или сплавленную массу (шлак) под действием высоких температур и газовой среды. Шлакообразующую способность обычно характеризуют температурой плавления золы, но этот показатель недостаточно надежен. Шлаки подразделяют на основные и кислые в зависимости от соотношения $M = CaO{\cdot}MgO/SiO_2{\cdot}Al_2O_3$. Кислые шлаки (M меньше 1) в жидком состоянии тягучи, а в холодном – стекловидны. Основные шлаки (M выше 1) нетягучи в горячем состоянии и при охлаждении застывают в камневидную массу.

Таблица 5.18. Характеристика производства различных продуктов на основе газов, получаемых при газификации твердых горючих ископаемых

Процесс	Продукт	Состав исходного газа	Расход на 1 т конечного продукта	Затраты твердого топлива на 1 т конечного продукта, т у.т.
Синтез аммиака	Аммиак	75 % (об.) H_2, 25 % (об.) N_2	2050 м^3 H_2+ 685 м^3 N_2	1,40
Синтез метанола	Метанол	67 % (об.) H_2, 33 % (об.) CO	1650 м^3 H_2 + 825 м^3 CO	1,50
Оксосинтез	Альдегиды, спирты	50 % (об.) H_2, 50 % (об.) CO	600 м^3 H_2 + 600 м^3 CO	0,88
Синтез углеводородов по Фишеру – Тропшу	Жидкие углеводороды	33 % (об.) H_2, 67 % (об.) CO или 67 % (об.) H_2, 33 % (об.) CO	2000 м^3 H_2 + 4000 м^3 CO или 4000 м^3 H_2 + 2000 м^3 CO	3,85
Прямое восстановление железа	Железная губка (92 % Fe)	33 % (об.) H_2, 67 % (об.) CO	225 м^3 H_2 + 450 м^3 CO	0,45
Гидрокрекинг вакуумного дистиллята нефти	Бензин	100 % (об.) H_2	500 м^3 H_2	0,02
Гидрирование каменного угля	Жидкие углеводороды	100 % (об.) H_2	2070 м^3 H_2	0,27
Гидрирование бурого угля	То же	100 % (об.) H_2	1620 м^3 H_2	0,16

Таблица 5.19. Составы и выходы "идеальных" генераторных газов

Газ	Состав газа, % (об.)			Выход газа, м^3/кг	Теплота сгорания газа, МДж/м^3	К.п.д.
	CO	H_2	N_2			
Воздушный	34,7	–	65,3	5,39	4,4	72,2
Водяной	50	50	–	17,77	11,77	100,0
Полуводяной	40,3	18,2	41,5	4,63	7,08	100,0
Оксиводяной	68,9	31,1	–	2,71	12,15	100,0

Таблица 5.20. Характеристики углей

Уголь	Содержание, %					Теплота сгорания (низшая), МДж/кг	Спекаемость
	влаги в свежедобытом топливе	летучих	углерода (в расчете на горючую массу)	водорода (в расчете на горючую массу)	кислорода		
Бурый уголь:							
мягкий	45–60	50–70	65–70	5–9	18–30	25–27	Не спекается
твердый	10–30	45–65	70–75	5–6	12–18	27–28	То же

Продолжение табл. 5.20

Уголь	Содержание, %					Теплота сгорания (низшая), МДж/кг	Спекае-мость
	влаги в свежедобытом топливе	летучих	углерода (в расчете на горючую массу)	водорода (в расчете на горючую массу)	кислорода		
Каменный уголь:							
длиннопламенный	4–7	40	75–82	6,0–5,8	9–8	33	То же
газопламенный	3–6	40–35	82–85	5,8–5,6	9,8–7,3	33–34	Слабо спекается
газовый	3–5	32–28	85–87,5	5,6–5,0	7,3–4,5	34–35	Сильно спекается
жирный	2–4	28–19	87,5–89,5	5,0–4,5	4,5–3,2	35–35,4	То же
кузнечный	2–4	19–14	89,5–90,5	4,5–4,0	3,2–2,8	35,4	Слабо спекается
тощий	1–3	14–10	90,5–91,5	4,0–3,75	2,8–2,5	35,4–35,5	Не спекается
Антрацит	2	10	91,5	3,75	2,5	35,5-35,1	То же

Гранулометрический состав топлива оказывает существенное влияние на его газификацию. Для газогенераторов с плотным слоем топлива соотношение максимального и минимального размеров частиц должно быть больше 2:1. Для бурых малопрочных углей минимальный размер частиц составляет 25 мм, для каменных – 10–12 мм, а для антрацита – 6 мм. Для газогенераторов с псевдоожиженным слоем применяются частицы размером от 1 до 10 мм. Содержание пыли в мелочи не должно превышать 10–12 %.

Зольность топлива существенно влияет на конструкцию и эффективность работы газогенератора. Практика показала, что при газификации с удалением золы в твердом состоянии как в стационарном, так и в псевдоожиженном слое можно использовать твердое топливо с зольностью 15–20 %, а при жидком шлакоудалении допустима зольность 50–60 %.

Влажность топлив желательно поддерживать минимальной (с учетом затрат тепла на испарение воды). Допустимая влажность топлива для различных вариантов процесса такова: при газификации в стационарном слое при атмосферном давлении на паровоздушном или парокислородном дутье – 40–50 %; то же при давлении 20–2,5 МПа – 30–33 %, а при газификации в псевдоожиженном слое – 20–25 %.

Реакционная способность характеризует скорость взаимодействия топлива с газифицирующими агентами. Молодые топлива (торф, бурые угли) имеют высокую активность по отношению к газифицирующим агентам, наиболее пригодны для газификации в мелкозернистом виде и при повышенном давлении. Топлива с низкой реакционной способностью (антрацит, тощие каменные угли, кокс), которые перерабатываются при более высоких температурах, целесообразно газифицировать в аппаратах с жидким шлакоудалением.

Таблица 5.21. Основные показатели газификации различных топлив в плотном слое на паровоздушном дутье

Показатели	Антрацит	Коксовая мелочь	Бурый уголь	Торф	Древесина
Влажность топлива, %	5	16	19	33	30
Зольность топлива, %	5	16	17	5	1
Высота слоя топлива, м	1,2	1,0	2,5	6,5	5,0
Расход:					
воздуха, $м^3$/кг	2,92	2,22	1,40	0,86	0,70
пара, кг/кг	0,45–0,6	0,55–0,7	0,25–0,45	0,2–0,4	0,2–0,4
Теплота сгорания сухого газа, кДж/$м^3$	5240	5240	6120	6490	6490
Выход:					
газа, $м^3$/кг	4,4	3,2	2,1	1,4	1,3
смолы, %	Следы	Следы	3,0	5,7	9,0
Унос топлива с газом, %	3,8	5.0	3,0	2.0	1,0
Состав сухого газа, % (об.):					
CO_2	5,0	5,0	5,0	8,0	6,5
H_2S	0,15	0,2	0,2	0,06	–
C_nH_{2n}	–	–	0,2	0,4	0,4
O_2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CO	28,5	28,5	30,0	28,0	29,0
H_2	13,0	13,0	13,0	15,0	14,0
CH_4	0,5	0,7	2,0	3,0	3,0
N_2	52,6	52,4	50,4	45,3	46,9

Аппаратурное оформление процесса газификации. Известны самые разнообразные системы. Вначале были распространены газогенераторы с плотным слоем и паровоздушным дутьем (показатели газификации в них приведены в табл. 5.21).

В 20-х годах 20-го столетия получили распространение газогенераторы с жидким шлакоудалением, а к настоящему времени наиболее распространенным является газификация по методу Лурги – в плотном слое крупнозернистого топлива при повышенном давлении.

Газогенератор Лурги (ФРГ) показан на рис. 5.11. Он действует на 16 заводах развивающихся стран (60 газогенераторов). Используется уголь с размерами частиц не менее 5 мм (5–30 мм). Давление в аппаратах 3 МПа, поэтому до и после аппарата стоят бункеры со шлюзами и затворами. Слой угля – стационарный. За счет повышенного давления газ больше метанируется, поэтому снижается расход кислорода. Дутье – парокислородное. Колосниковая решетка – вращающаяся; зола с нее срезается ножом и ссыпается в бункер. Диаметр аппарата 4–5 м, высота 7–8 м, производительность по углю 600–1000 т/сут. Газ богат метаном и водородом. Унос пыли из аппарата небольшой.

Газогенератор Винклера с кипящим слоем работает по схеме, показанной на рис. 5.12. Применяется на 16 заводах (примерно 40 таких агрегатов). Уголь непрерывно подается в кипящий слой шнеком. Так же удаляется зола, ссыпающая-

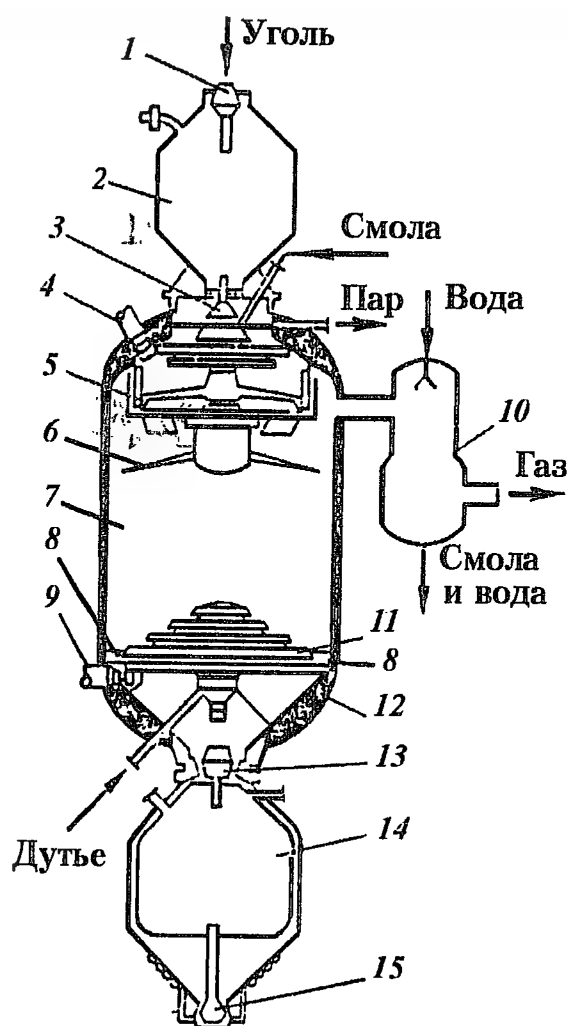


Рис. 5.11. Газогенератор Лурги (ФРГ):
1, 3, 13, 15 – затворы; *2, 14* – бункеры; *4, 9* – приводы; *5* – распределитель угля; *6* – перемешивающее устройство; *7* – шахта; *8* – ножи; *10* – скруббер; *11* – колосниковая решетка; *12* – водяная рубашка

ся через решетку. Температура в шахте газогенератора – 1100 °С. Часть золы (около 70 %) и не до конца газифицированная угольная пыль уносятся газом, и в этом состоит недостаток таких аппаратов. Диаметр газогенератора 5,5 м, высота 23 м, производительность 1100 т/сут угля (это составляет 3000 м^3 газа на 1 м^2 сечения в час). Давление близко к атмосферному, поэтому в газе мало метана и он богат H_2 и CO.

Схема очистки газа, полученного в процессе Винклера, от пыли включает в себя следующие аппараты. После газогенератора стоит котел-утилизатор *11*, а за ним – мультициклон *13*, из которого уловленные зола и пыль возвращаются в газогенератор. Из мультициклона газ проходит конденсатор-холодильник *14*, газодувку *15*, каплеуловитель 16, после чего сырой газ идет к потребителю. Недостаток метода Винклера – низкая теплота сгорания газа (из-за низкого давления). В России для повышения теплоты сгорания создан процесс газификации в кипящем слое под давлением 1 МПа. За счет этого газ получается с большей теплотой сгорания (примерно 12 МДж/м^3) и в составе газа больше CO и H_2. При газификации канско-ачинского угля состав газа получается такой: CO_2 и H_2S – 2,5 %, CO – 29,2 %, H_2 – 63,4 %, CH_4 – 3,8 %, N_2 – 0,5 % и O_2 – 0,6 %.

Одним из наиболее эффективных способов газификации пылевидного топлива (размер частиц менее 0,1 мм) является метод "Копперс – Тотцек" (ФРГ). В нем используется сдвоенная камера газификации с общей камерой охлаждения и выгрузки гранулированного шлака. Температура газификации 1500–1700 °С, и поэтому смола в процессе не получается.

Для всех трех наиболее распространенных газогенераторов показатели их работы сведены в табл. 5.22.

Для получения искусственных горючих газов и синтез-газа заданного состава наметилась тенденция укрупнения мощности агрегатов до 150–250 тыс. м^3 газа в час (5–10 тыс. т угля в сутки). Решение этой задачи осуществляется следующими путями:

- газификация по многоступенчатой схеме (включающая гидрогазификацию);

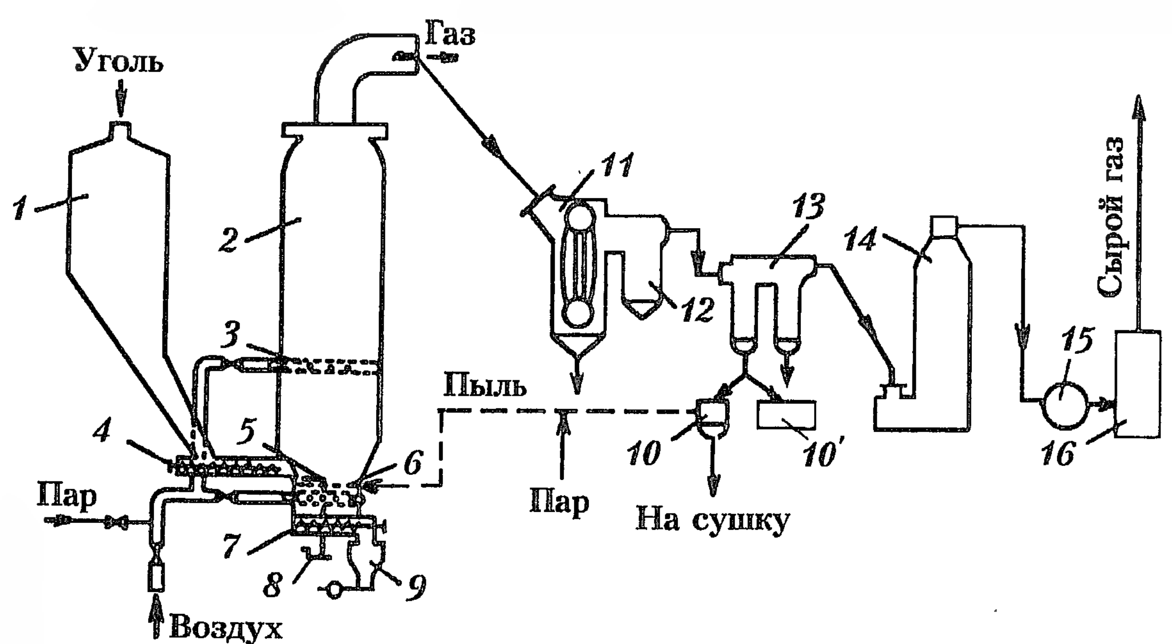


Рис. 5.12. Схема газификации угля в псевдоожиженном слое по методу Винклера:
1, *9* – бункеры; *2* – шахта газогенератора; *3* – фурмы вторичного дутья; *4*, *7* – шнеки; *5* – скребок; *6* – распределительная решетка; *8* – привод; *10* – емкость для пыли; *10′* – емкость для пыли и золы; *11* – котел-утилизатор; *12* – водоподогреватель; *13* – мультициклон; *14* – конденсатор-холодильник; *15* – газодувка; *16* – каплеуловитель

Таблица 5.22. Сравнительные характеристики основных современных промышленных процессов газификации угля

Показатели	Процесс, фирма (страна)		
	Лурги (ФРГ)	Винклер, Бамаг (ФРГ)	Копперс-Тотцек, Крупп-Копперс (ФРГ)
Характеристики процессов			
Состояние газифицируемого слоя	Стационарный, псевдопокоящийся, насыпной слой	Псевдоожиженный (кипящий) слой	Движущийся поток пылевидного топлива (аэрозольный поток)
Характер движения топлива относительно газифицирующего агента	Противоток	Прямоток при возвратно-поступательном движении частиц топлива в слое	Прямоток
Метод загрузки угля в газогенератор	Воронкообразный шлюзовой затвор, под давлением	Воронкообразный бункер со шнеком	Воронкообразный бункер со шнеком и форсункой
Метод золоудаления	Сухое золоудаление через колосниковую решетку на дне газогенератора	Сухое золоудаление; 30 % золы удаляется через низ газогенератора, до 70 % уносится с газом и улавливается в системе	Жидкое шлакоудаление; 50 % золы в виде жидкого шлака удаляется через низ газогенератора в шлаковый гранулятор, 50 % уносится с газом и вымывается в системе
Интенсивность процесса газификации (на м^3 свободного объема газогенератора), ГДж/(м^3·ч)	2,9–5,4	0,88–8,4	2,3–17

Показатели	Процесс, фирма (страна)		
	Лурги (ФРГ)	Винклер, Бамаг (ФРГ)	Копперс-Тотцек, Крупп-Копперс (ФРГ)
Тип газогенератора	С вращающейся колосниковой решеткой	Шахтный реактор с фурменным поясом	Форсуночного типа с 2 и 4 форсунками
Производительность газогенератора: по сухому, неочищенному газу, м^3/ч по углю, т у.т./ч	 35000–50000 и до 80000 17–25 и до 40	 17000–20000 и до 75000–100000 8,5–10 и до 50	 20000–50000 10–25
Наличие в отходящем газе смолообразователей, фенолов, углеводородов, аммиака и других примесей	Присутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют
Газифицируемое топливо			
Характер	Все типы углей от лигнитов до антрацитов (кроме коксующихся). Спекающееся топливо подвергается предварительной термоокислительной обработке	Предпочтительны химически активные угли (лигниты, суббитуминозные угли), желательны угли с высокой температурой плавления золы и не разрушающиеся под действием высокой температуры	Все типы углей от лигнитов до антрацитов и сланцев, включая коксующиеся угли. Содержание золы вплоть до 45 % (мас.)
Вид	Сортированный уголь	Дробленый уголь	Пылевидное
Размер частиц	Фракция, мм / % 3–6 / 15 6–10 / 85 (до 50)	0,8–10 мм	Диаметр сита, мм / % 0,09 / 90 0,1–1 / 10
Спекаемость	Некоксующиеся (спекающиеся топлива подвергаются предварительной обработке)	Неспекающиеся	Любое топливо
Поведение при высокой температуре	Не должно разрушаться при воздействии высокой температуры		Нет ограничений
Температура размягчения золы, °С	Выше 1000	Выше 1000	То же
Влажность при подаче в газогенератор, %: предпочтительно допустимо	 8 До 8–15	 5–8 До 10	 1 для каменного угля и 7 для бурого –
Технологические параметры процессов			
Давление абсолютное в газогенераторе (в разрабатываемых конструкциях), МПа	2,0–3,05 и до 100	0,1–0,15 и до 1,5	0,1–0,15 и до 30

Продолжение табл. 5.22

Показатели	Процесс, фирма (страна)		
	Лурги (ФРГ)	Винклер, Бамаг (ФРГ)	Копперс-Тотцек, Крупп-Копперс (ФРГ)
Высшая температура в слое топлива (в зависимости от температуры плавления золы топлива при сухом золоудалении), °С	700–850 и до 1000	850–1000 и до1100	1300–1500 и до 1600
Температура на выходе из газогенератора, °С	300–650	800–1000 и до1050	1300–1500
Газифицирующие агенты	Парокислородная или паровоздушная смесь	Парокислородная или паровоздушная смесь, обогащенный кислородом воздух	Парокислородная смесь или чистый кислород (обогащенный кислородом воздух)
Продолжительность пребывания топливной частицы в газогенераторе, с	1800–5400 (в зависимости от крупности частиц топлива и его реакционной способности)	600–1200 (в зависимости от реакционной способности топлива и содержания в нем пылевидных частиц в %)	1–3
Продолжительность пребывания газа в газогенераторе, с	15	3–5	1–3
Отношение O_2/H_2O в дутье	От 1:5 до 1:9	От 1:1 до 1:2,5	От 1:0,02 до 1:0,05
Коэффициент полезного действия, %: использования углерода в процессе процесса газификации термический энергетический	88–95 (каменный уголь) 90–97 (бурый уголь) 75–80 78–85 68–72	68 (каменный уголь)* 80 (бурый уголь)* 85–90** 58–65* 62–75* 68–72* 75–82** 60–70	80 (антрацит) 95 (бурый уголь) 65–69–75 75–82–86 55–60
Материально-энергетические показатели процессов			
Расходные коэффициенты: угля (сухого), кг на 1000 $м^3$ сухого газа	550–800 и до 1000 (в зависимости от качества исходного угля)	610–750 (в зависимости от качества исходного угля)	500–750 (в зависимости от качества исходного угля)
кислорода (98%-го): $м^3$ на 1000 $м^3$ ($CO + H_2$)	160–250	250–350	350–450
$м^3$ на 10000 кДж угля	0,095–0,13	0,16–0,19	0,19–0,24
электроэнергии, кВт·ч на 1000 $м^3$ сухого газа	5–10	40–50	40–55

Показатели	Процесс, фирма (страна)					
	Лурги (ФРГ)		Винклер, Бамаг (ФРГ)		Копперс-Тотцек, Крупп-Копперс (ФРГ)	
воды, $м^3$ на 1000 $м^3$ сухого газа:						
питательной технической	1,5–1,8		1,5–2,1		1,5–2,5	
оборотной, охлаждающей	110		120		130	
пара водяного:						
кг на 1000 $м^3$ сухого газа	500–600		250–300		До 50	
кг на 10000 кДж угля	0,5–0,74		0,36–0,43		0,72–0,79	
Выход: побочных продуктов, кг на 1 т сухого угля:						
смола	15–45		Отсутствие		Отсутствие	
бензол	3–15 (в зависимости от химического состава угля)		То же		То же	
пара водяного, кг на 10000 кДж угля	0,36–0,41		0,36–0,43		0,72–0,79	
неочищенного сухого газа:						
$м^3$/т у.т. $CO+H_2$	2000–2200		1940–2100		1940–2100	
$м^3$/т у.т.	1000–1300		1400–1600		1670–1800	
$м^3$ на 10000 кДж угля	0,35–0,44		0,66–0,72		0,66–0,72	
	лигнит	каменный уголь	лигнит	каменный уголь	лигнит	каменный уголь
Средний состав получаемого сухого (неочищенного) газа при применении парокислородного дутья, % (об.):						
CO_2	34,0	28,0	19,0	24,0	11,9	10,5
CO	14,4	22,0	38,0	31,0	55,9	55,0
H_2	36,2	38,7	40,0	41,0	29,6	32,1
N_2+Ar	1,2	1,0	1,0	2,0	2,0	1,9
CH_4	13,1	9,9	1,5	1,5	ОД	0,1
C_nH_n	0,9	0,4	—	—	—	—
H_2S+COS	0,2	0,9	0,5	0,4	0,5	0,4
Средняя теплота сгорания газа (низшая), кДж/$м^3$	11000	10500	9900	9500	10000	10500
Содержание в сухом неочищенном газе, % (об.):						
$CO+H_2$	50	60	78	72	86	87
O_2, не более	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Продолжение табл. 5.22

Показатели	Процесс, фирма (страна)					
	Лурги (ФРГ)		Винклер, Бамаг (ФРГ)		Копперс-Тотцек, Крупп-Копперс (ФРГ)	
	лигнит	каменный уголь	лигнит	каменный уголь	лигнит	каменный уголь
Соотношение H_2:CO в сухом неочищенном газе	2,5	1,75	1,0	1,3	0,53	0,58
Продолжительность запуска газогенератора в работу, мин	–		–		20–45	

* Без учета уноса угля (пылевидного недогазифицированного топлива, уносимого из генератора газовым потоком).

** С учетом использования в котельной уносимого угля.

Примечания. 1. Для процессов "Винклер" и "Копперс-Тотцек" все показатели относятся к давлению 0,105–0,130 МПа. 2. Все показатели процессов относятся к подготовленному углю, подаваемому в газогенератор. 3. Чем выше влажность топлива, поступающего в генератор, тем больше расход кислорода в процессе. 4. Остаточное содержание топливной пыли в целевом газе не должно превышать 0,3–0,5 мг/м^3 сухого газа при н.у. 5. Конвертированная во время газификации сера угля появляется в газе в соотношении H_2S : COS = 9:1.

Таблица 5.23. Сравнительные характеристики процессов многоступенчатой газификации

Показатели	"Би-Газ"	"Синтан"	"Хайгаз"
Производительность по углю, т/ч	5	3	3
Давление в газогенераторе, МПа	7–10	7	7–10
Состав получаемого газа, % (об.):			
CO	29–44	16,7	23,8
H_2	24–32	27,8	30,2
CO_2	14–21	28,9	24,5
C_nH_{2n}	–	0,8	–
CH_4	15–16	24,5	18,7
N_2	0,4–0,6	–	–
Теплота сгорания газа, МДж/м^3	4–4,5	16,2	15,1

- введение в топливо каталитических добавок;
- подземная газификация.

Основная цель многоступенчатой газификации – повышение содержания метана в полученном газе и увеличение его теплоты сгорания. Известно несколько способов такой газификации ("Би-Газ", "Синтан", "Хайгаз" и др.), некоторые данные по ним приведены в табл. 5.23.

При каталитической газификации ускоряется взаимодействие углерода с газифицирующими агентами. В роли катализаторов особенно эффективны соединения, содержащие щелочные металлы: хлориды и карбонаты натрия или калия. Они позволяют понизить на 250–300 °С температуру газификации и на 3–3,5 МПа давление процесса, правда состав синтез-газа без катализатора и в его присутствии отличается незначительно.

Подземная газификация известна давно (с конца 19-го века). В настоящее время находятся в эксплуатации крупные промышленные установки такой газификации, снабжающие электростанции топливным газом. Подземный газогенератор имеет следующие параметры: глубина скважин до 300 м, расстояние между скважинами от 15 до 200 м, мощность угольного пласта от 3 до 10 м, производительность 2,5 млрд м^3 газа в год (примерно 300 тыс. т условного топлива в год). Газ подземной газификации подмосковного угля имеет состав: CO_2 – 15 %, CO – 9 %, $CБ_4$ – 1,3 %, H_2 – 18,5 %, N_2 – 54,5 %, H_2S – 1,8 %. Теплота сгорания его невелика: 3,6–4,2 МДж/м^3.

5.3.5.2. СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

В 1923 г. Фишер и Тропш (Ф-Т) установили возможность синтеза углеводородов из CO и H_2 на стальных стружках, пропитанных щелочью. В 1934 г. фирма "Рурхимия" построила первую установку на 1000 т/год углеводородов по синтезу Ф-Т. Промышленное производство началось с 1938 г.

В 1938–45 гг. в Германии построено 9 установок Ф-Т на синтез-газе из каменного угля или кокса и 2 установки на синтез-газе из бурого угля. Эта же фирма до 1945 г. построила установки во Франции, Японии и Манчжурии.

В 1945 г. суммарная мощность установок Ф-Т составляля 1 млн углеводородов в год. В 1945–1962 гг. все эти установки были демонтированы, но одновременно в 1956 г. в Сасолбурге (ЮАР) была введена в строй установка "Сасол-1", включающая следующие блоки:

- разделение воздуха на кислород и водород;
- газификация угля по методу Лурги (парокислородное дутье);
- очистка синтез-газа и синтез Ф-Т в стационарном слое.

Построены еще две установки: "Сасол-2" (1981 г.) и "Сасол-3" (1984 г.) по 2 млн т/год, причем "Сасол-2" работает в кипящем слое, так что сейчас общая мощность установок "Сасол" – 5 млн т/год.

В табл. 5.24 приведена сводка всех возможных процессов синтеза на основе оксида углерода и водорода, их параметры и получаемые пролукты.

Синтез углеводородов на основе CO и H_2 является гетерогенно-каталитическим процессом, протекающим с большим выделением тепла. Основными продуктами являются парафиновые углеводороды (главным образом, нормального строения) и олефины, но исследования последних лет позволили получить катализаторы, в присутствии которых образуются также ароматические и циклопарафиновые углеводороды.

Особенности синтеза Ф-Т – большой тепловой эффект реакции (примерно 35 % от теплоты сгорания синтез-газа) и необходимость очень точного поддержания температуры реакции, что является трудносовместимыми условиями. Так, на 1 м^3 синтез-газа в процессе Ф-Т выделяется примерно 3000 КДж тепла. Этого количества тепла достаточно, чтобы нагреть 1 м^3 газа до 1500 °С.

Синтез при атмосферном давлении осуществляется в пластинчатых реакторах, а синтез при повышенном давлении – в трубчатых. В последнее время ис-

Таблица 5.24. Синтезы на основе оксида углерода и водорода

Процесс	Катализатор	Промотор	Температура, °С	Давление, МПа	Продукт
Синтез метана	Ni	ThO_2 или MgO	250–500	0,1	Метан
Синтез высших углеводородов	Co, Ni	ThO_2, MgO, ZrO_2	150–200	0,1–1	Смесь парафинов и олефинов С1–С100
Синтез высших углеводородов и кислородсодержащих соединений	Fe	Cu, NaOH (KOH), Al_2O_3, SiO_2	200–230	0,1–3	Преимущественно парафины и олефины в смеси с кислородсодержащими соединениями
Синтез парафинов	Co	TiO_2, ZrO_2, ThO_2, MgO	190–200	1	Преимущественно твердые парафины с температурой плавления 70–98 °С
	Ru	MgO	180–200	10–100	Высокомолекулярные парафины
Изосинтез	ThO_2, ZrO_2, Al_2O_3	K_2CO_3	400–450	10	Парафины и олефины преимущественно изостроения
	ThO_2	–	350–500	10–100	Изопарафины и ароматические углеводороды
Синтез метанола	ZnO, Cr_2O_3, CuO	–	200–400	5–30	Метанол
Синтез высших спиртов	Fe, Fe-Cr, Zn-Cr	Al_2O_3, NaOH	180–220 380–490	1–3 15–25	Метанол и высшие спирты

Таблица 5.25. Сравнительные характеристики процессов синтеза Ф-Т в реакторах разных типов

Показатели	Реактор со стационарным слоем	Реактор с псевдоожиженным слоем
Производительность реакционного объема C_3 и выше, кг/м^3	8–58	115
Выход:		
$C_1 + C_2$, г/м^3	10–35	35
C_3 и выше, г/м^3	125–170	150
бензин, % от жидких	18–70	73
дизельное топливо, % от жидких	10–35	7
тяжелое масло + парафин, % от жидких	1–56	3
кислородсодержащие соединения, % от жидких	1–12	17
Октановое число бензина	37–54	76
Цетановое число дизельного топлива	50–90	50

пользуют реакторы с псевдоожиженным слоем. В табл. 5.25 приведены характеристики этих двух типов реакторов. Из таблицы видно, что они существенно различаются по удельной производительности, выходу бензина и дизельного топлива и другим показателям.

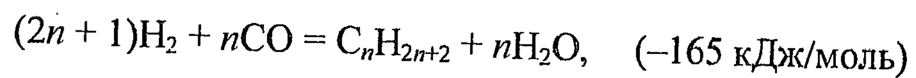
Продуктами классического синтеза являются газообразные углеводороды C_1–C_4, жидкие парафиновые и олефиновые углеводороды и твердый парафин. Обычно катализат Ф-Т делят на три широкие фракции:

- когазин I* (40–180 °С, т.е. бензиновую фракцию);
- когазин II (180–230 °С);
- парафиновый гач – остаток, выкипающий выше 320 °С, направляемый на окисление с целью производства жирных кислот для моющих веществ.

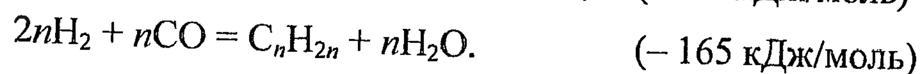
Когазин II – это смесь парафинов C_{10}–C_{20}, в нем содержится в среднем 10 % олефинов и кислородсодержащих соединений. Для превращения их в насыщенные соединения когазин II гидрируют на сульфидных катализаторах при 300–350 °С и 20 МПа, и в результате получают смесь насыщенных парафинов, содержащих 10–15 % изопарафинов.

Образование углеводородов в реакции Ф-Т идет по уравнениям:

Реакции типа А:

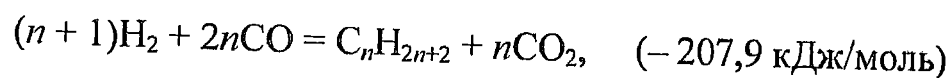


$$(2n + 1)H_2 + nCO = C_nH_{2n+2} + nH_2O, \quad (-165 \text{ кДж/моль})$$

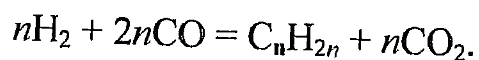


$$2nH_2 + nCO = C_nH_{2n} + nH_2O. \quad (-165 \text{ кДж/моль})$$

Реакция типа Б:



$$(n + 1)H_2 + 2nCO = C_nH_{2n+2} + nCO_2, \quad (-207{,}9 \text{ кДж/моль})$$



$$nH_2 + 2nCO = C_nH_{2n} + nCO_2.$$

На основании термодинамических расчетов можно сделать следующие выводы:

- реакции типа Б вероятны до более высоких температур, чем соответствующие реакции типа А; практически верхний предел образования высших углеводородов любого типа лежит около 500 °С;
- для молекул с одинаковым числом углеродных атомов изменение свободной энергии реакции синтеза возрастает в ряду диен – олефин – парафин;
- образование разветвленных, циклических и ароматических углеводородов термодинамически возможно;
- наличие в продуктах Ф-Т главным образом нормальных структур и α-олефинов показывает, что процесс не идет до достижения состояния с минимальной свободной энергией.

Катализаторы для синтеза углеводородов использовались самые разные, но к настоящему времени из всего многообразия катализаторов выделяются металлы VIII группы – железо, кобальт, никель и рутений, которые оказались наиболее активными в синтезе углеводородов.

---

* Когазин – от немецкого "Кооле – Газ – Бензин" (уголь – газ – бензин).

В состав катализатора помимо основного металла входят также различные добавки (промоторы), которые по принципу действия подразделяют на структурирующие и химические. Структурирующие промоторы – это триоксид алюминия, диоксиды циркония и титана, оксиды магния и кальция. Химические промоторы увеличивают скорость реакции и влияют на ее селективность.

Для железных катализаторов особенно эффективными модификаторами являются соли щелочных металлов (например, K_2CO_3).

Синтез-газ, поступающий на установку, должен быть обязательно очищен от сернистых соединений (допускается не более 0,2 г серы на 100 $м^3$ газа).

Реакция синтеза чрезвычайно экзотермична (в среднем на 1 кг образующихся жидких продуктов выделяется примерно 16800 кДж тепла), а оптимальными температурами синтеза на никелевых и кобальтовых катализаторах являются 170–250 °С, на железных 200–235 °С, а на рутениевых 160–225 °С. Вот почему первоочередная проблема синтеза – это отвод реакционного тепла.

О рациональном давлении для разных катализаторов: на никелевых катализаторах давление должно быть близко к атмосферному, на кобальтовых и железных катализаторах оно может быть повышено на 2 МПа, рутениевый катализатор начинает нормально работать лишь при 10 МПа.

При прохождении синтез-газа сквозь катализатор CO и H_2 энергично взаимодействуют в верхних слоях, а нижние слои остаются "недогруженными" по газу, поэтому напрашивается вывод: проводить синтез в несколько ступеней с выводом продуктов после каждой ступени. Если сравнить выходы продуктов при проведении синтеза в одну, две или три ступени, то окажется, что при синтезе в две ступени выход на 15–18 % выше, чем при синтезе в одну ступень, а синтез в три ступени увеличивает выход по сравнению с синтезом в две ступени всего на 3 %.

Все катализаторы весьма чувствительны к сернистым соединениям, галогенам, тяжелым металлам и смолистым веществам, поэтому газ предварительно глубоко очищают. От механических примесей и смол газ очищают дезинтеграторами и в электрофильтрах, а последующие очистки заменены ректизольной очисткой (очистка метанолом под давлением и при минус 70 °С), что позволяет в одну ступень очистить газ от примесей, отравляющих катализатор.

Основным аппаратом процесса Ф-Т является реактор. Первые промышленные установки были оборудованы пластинчатыми реакторами, которые имели много недостатков. Впоследствии появились и сейчас широко применяются кожухотрубчатые реакторы с концентрическими трубками (в пространство между ними засыпается катализатор). В одном реакторе размещается свыше 2000 таких трубных элементов "труба в трубе" общим объемом катализатора 10 $м^3$ с суммарной охлаждающей поверхностью 3500 $м^2$ на 1000 $м^3$ синтез-газа. В таких реакторах проводили синтез при среднем давлении на кобальтовых и железных катализаторах по схеме, показанной на рис. 5.13.

Очищенный газ с температурой 250 °С подают в реактор первой ступени и частично на конверсию, причем конвертированный газ добавляют на всех трех ступенях. Соотношение CO : H_2 на каждой ступени равно 1:1,5. Продукты реакции после 1-й ступени идут в парафиноотделитель *4* и дальше – на нейтрализа-

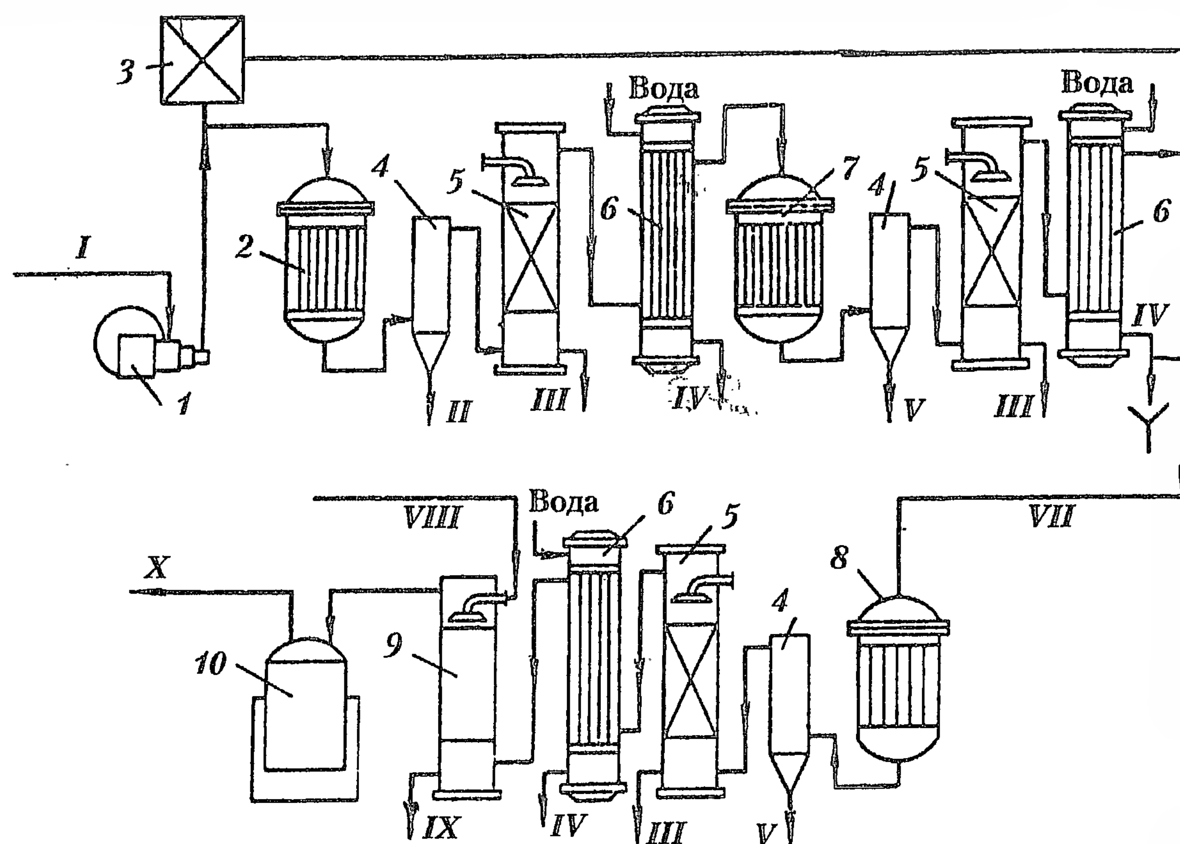


Рис. 5.13. Схема трехступенчатого синтеза углеводородов из CO и H_2 при среднем давлении:
1 – компрессор; *2* – реактор 1-й ступени; *3* – установка конверсии; *4* – парафиноотделители; *5* – нейтрализаторы; *6* – конденсаторы; *7* – реактор 2-й ступени; *8* – реактор 3-й ступени; *9* – абсорбер; *10* – газгольдер
потоки: *I* – очищенный синтез-газ; *II*, *V* – парафин + тяжелое масло; *III* – отработанный раствор карбоната натрия; *IV* – нагретая вода; *VI* – конвертированный газ; *VII* – смесь конвертированного газа + газ 2-й ступени; *VIII* – свежее масло; *IX* – насыщенное масло; *X* – газ на переработку потребителю

цию, которую проводят карбонатом натрия в насадочных или колпачковых колоннах высотой 12 м и диаметром 2,2–2,8 м. Конденсаторы применяются кожухотрубчатые, диаметром до 1,7 м и высотой 10 м.

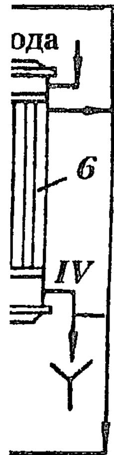
Остаточный газ 1-й ступени идет на 2-ю ступень, где проходит такие же аппараты *4*, *5* и *6*. После конденсации жидких продуктов 3-й ступени в газе еще остается 50–60 г/м^3 бензина и 65–70 г/м^3 углеводородов C_3–C_4, которые извлекаются масляной абсорбцией в абсорбере диаметром 2,4 м и высотой 15 м.

Масло и щелочный раствор из нейтрализаторов и масло после холодильников проходят сепараторы, где отделяется масло, а раствор щелочи возвращается в цикл.

Жидкие продукты синтеза подвергаются дистилляции с получением следующих продуктов (в %):

Сжиженный газ C_3+C_4	9	Мягкий парафин	12
Легкий бензин	27	Твердый парафин	13
Тяжелый бензин (дизельное топливо)	19	Потери	3
Среднее масло	17	Итого	100

При синтезе на стационарном слое плавленного железного катализатора при 320–330 °С, давлении 2 МПа, объемной скорости подачи синтез-газа 270 ч$^{-1}$



суммарная глубина его превращения в одноступенчатом процессе составляет 80 %, а в двухступенчатом – 92–93 %. Состав получаемых продуктов и их выход приведены ниже (в г/м^3):

Метан и этан	35,0
Этилен	10,0
Фракция C_3 (70–80 % олефинов)	17,0
Фракция C_4 (70–80 % олефинов)	14,0
Фракция до 200 °С (бензин)	83,0
Фракция до 200–300 °С (дизельное топливо)	21,0
Парафин	1,5
Кислородсодержащие соединения	14,0
Итого	195,5

Характеристика и основные направления использования продуктов синтеза следующие.

Газ служит сырьем для производства сжиженных газов, полимербензина, спиртов и изооктана. В состав газа входят оксид и диоксид углерода, азот и водород. Состав такого газа, полученного синтезом при среднем давлении [в % (об.)], приведен ниже:

CO_2	1,85	C_2H_6	12,2
CO	1,70	$C_3H_6 + C_3H_8$	29,6
H_2	0,70	$C_4H_8 + C_4H_{10}$	22,0
N_2	2,65	C_5 и выше	9,3
CH_4	20,6		

Бензин имеет низкое октановое число, так как содержит преимущественно нормальные парафиновые углеводороды, и поэтому его направляют на каталитический риформинг, после чего его октановое число повышается до 95–96 пунктов. Его также можно подвергнуть пиролизу для получения этилена.

Дизельные топлива представляют собой смеси парафиновых углеводородов с незначительным содержанием олефинов. Фракцию 180–320 °С используют как высокоцетановую добавку (ЦЧ = 70–90) к дизельным топливам, а также для производства высококачественных масел (путем хлорирования и последующей конденсации с ароматическими углеводородами).

Сульфированием или сульфохлорированием этой фракции можно получать алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты и др.

Парафины и церезины получают при вакуумной перегонке высококипящих продуктов синтеза. При этом получают мягкий и плиточный парафин (фр. 320–460 °С) и твердый парафин – церезин (температура каплепадения 110–115 °С).

Фракцию 320–380 °С (первичный гач) используют двояко:

- методом обезмасливания из нее выделяют парафин с температурой плавления 50–52 °С – превосходное сырье для производства синтетических жирных кислот;
- подвергают каталитическому крекингу (или термокрекингу) и получают олефины, при ректификации которых отбирают фракции:

а) 40–140 °С, содержащую 80–90 % α-олефинов, которые используют в качестве сырья для оксосинтеза;

б) 140–180 и 240–280 °С как сырье в производстве вторичных алкисульфонатов – синтетических моющих средств типа "типол";

в) 180–240 °С для производства алкиларилсульфонатов.

Р е а к ц и о н н а я в о д а в зависимости от применяемого катализатора выделяется в соотношении с жидкими углеводородами в пределах от 1:0,4 до 1:2,6. В воде содержится много кислот. В жирных кислотах, выделенных из содового раствора, подаваемого в скрубберы для промывки синтез-газа, в среднем содержится: 30–40 % муравьиной и уксусной кислоты, 15–20 % пропионовой, 10–12 % масляной, 10–12 % валерьяновой, 4–5 капроновой и 17–20 % кислот выше C_6.

Из реакционной воды дистилляцией получают спиртовый концентрат, из которого затем выделяют спирты.

Вообще же в зависимости от технологических параметров процесса можно получить самое разное соотношение конечных продуктов и соответственно направить их на выработку либо только автомобильного бензина, либо автомобильного бензина и дизельного топлива, либо других продуктов (рис. 5.14).

О с т а т о ч н ы й г а з состоит в основном из CO, H_2 и CH_4. Пути его использования: как отопительный газ, как циркуляционный газ или направляемый на вторую ступень синтеза и для парокислородной конверсии с целью получения водорода.

Как уже упоминалось, совершенствование процесса Ф-Т шло по пути создания высокопроизводительного реакторно-теплообменного оборудования и одним из последних достижений в этом отношении является многотрубчатый реактор фирмы "ARGE". Производительность этого реактора в 25–30 раз выше, чем реактора "труба в трубе". В одном реакторе размещается 2052 трубы с общим объемом катализатора 40 $м^3$ при охлаждающей поверхности всего 230 $м^3$ на 1000 $м^3$ превращенного синтез-газа, что составляет лишь 7 % от поверхности охлаждения реактора "труба в трубе". Установка с таким реактором сооружена в 1955 г. в Сасолбурге и работает поныне.

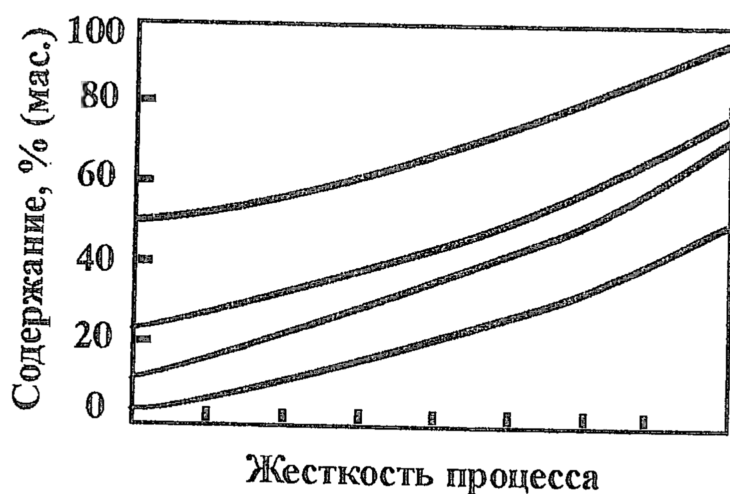


Рис. 5.14. Зависимость состава первичных продуктов от условий (жесткости) синтеза Фишера – Тропша:

1 – бензин; *2* – когазин; *3* – мягкий парафин; *4* – твердый парафин

Последнее достижение в области синтеза Фишера – Тропша – создание фирмой "Келлог" процесса с кипящим слоем катализатора. Схема установки "Сасол-3" (ЮАР) состоит в следующем (рис. 5.15).

Синтез-газ компрессором *6* подается через трубчатую печь *7* и с температурой 160 °С и давлением 2,2 МПа смешивается с катализатором из сепаратора *2*, имеющего температуру 350 °С, после чего

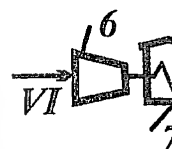


Рис. 5.15. С
1 – лифт-ре
печь; 8 – ко
п о т о к и
тяжелое ма
остаточный

поступает
тированы
поступает
тез-газом,
колоннах
Реакто
6000 т/ч.
ля – 6 т/т

5.3.5.3. СИ

Миро
бензина и
В наст
газа (16 м
Сырье

Таблица 5.

Област
Химическо
Производс
Добавка к
Итого

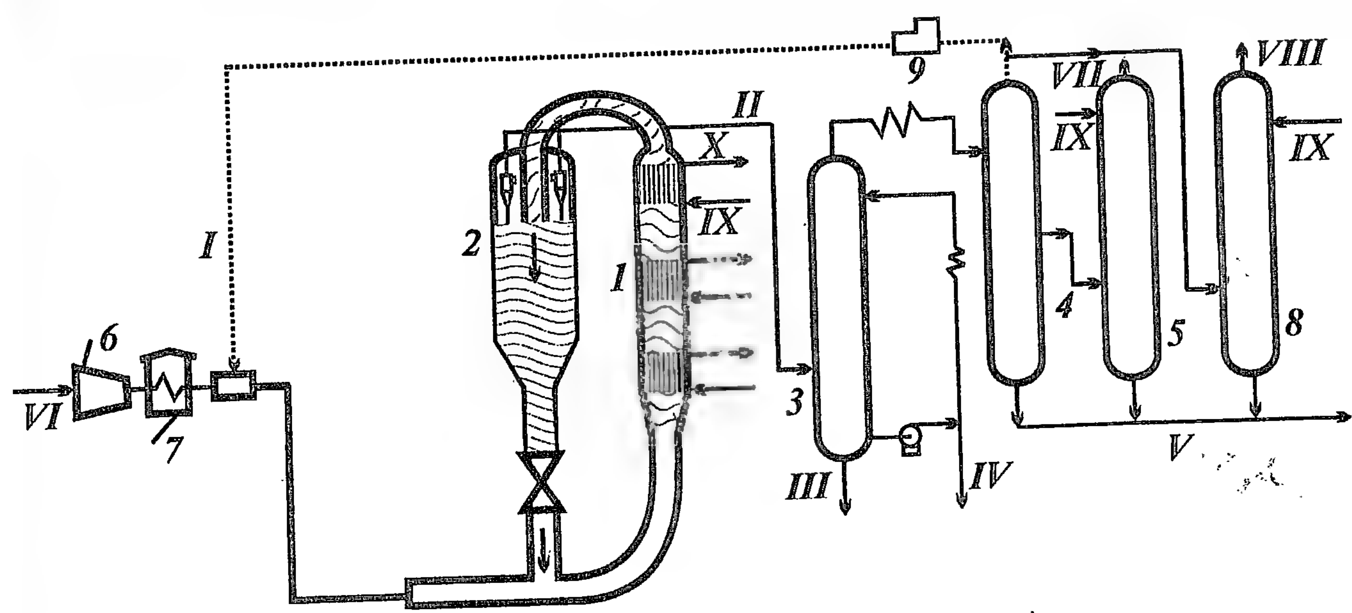


Рис. 5.15. Схема процесса Фишера – Тропша в кипящем слое (фирма "Келлог"):
1 – лифт-реактор; *2* – сепаратор катализатора; *3–5* – колонны разделения; *6*, *9* – компрессоры; *7* – печь; *8* – колонна очистки газа;
п о т о к и: *I* – циркулирующий углеводородный газ; *II* – продукты реакции; *III* – шлам; *IV* – тяжелое масло; *V* – вода + водорастворимые продукты; *VI* – синтез-газ; *VII* – бензин; *VIII* – остаточный газ; *IX* – вода; *X* – водяной пар

поступает в вертикальный лифт-реактор *1* (снизу вверх). В лифт-реакторе вмонтированы два яруса водяных трубчатых холодильников. Из лифт-реактора смесь поступает в сепаратор, откуда снизу катализатор идет снова на смешение с синтез-газом, а продукты реакции сверху – на блок разделения. На блоке разделения в колоннах получают тяжелое масло, легкое масло (бензин), остаточный газ и шлам.

Реактор имеет диаметр 2 м, высота его 30 м, циркуляция катализатора – 6000 т/ч. Количество исходного синтез-газа равно 90–100 тыс. $м^3$/ч, расход угля – 6 т/т ИЖТ.

5.3.5.3. СИНТЕЗ МЕТАНОЛА

Мировая потребность в метаноле, без учета производства высокооктанового бензина из метанола по способу Мобил, приведена в табл. 5.26.

В настоящее время основное количество метанола получают из природного газа (16 млн т), а из угля – всего 0,8 млн т/г.

Сырье – синтез-газ с отношением $CO:H_2$ от 1:5 до 1:10.

Таблица 5.26. Динамика мировой потребности в метаноле

Область применения	Потребность в метаноле, тыс. т			
	1978 г.	1985 г.	1990 г.	1995 г.
Химическое сырье	10105	13330	17000	21000
Производство МТБЭ	85	1200	3000	10000
Добавка к бензину	245	695	2900	5000
И т о г о	10345	15225	22900	36000

Катализаторы – цинк-хромовые (фирма "БАСФ") или цинк-медные (фирма "Лурги").

Режим: на цинк-кобальте – температура 360–380 °C, давление 25–30 МПа, скорость до 60000 $ч^{-1}$; на цинк-меди – температура 220–280 °C, давление 4–6 МПа (используется в России).

В настоящее время в мире построено 25 заводов по производству аммиака и метанола из синтез-газа, полученного из угля. Производительность этих предприятий составляет до 1000 т метанола в сутки, при этом большие капитальные вложения компенсируются низкими затратами на сырье. Кроме того, важен и такой показатель, как термический к.п.д. (отношение теплоты сжигания конечных продуктов к теплоте сжигания исходных веществ), который при использовании разных исходных веществ равен (в %):

Метанол из природного газа (разными технологиями)	62–66
Метанол из угля (разными технологиями)	49–58

По к.п.д. выгоднее использовать в качестве сырья природный газ, но при низких ценах на уголь экономически выгоднее становится использование угля.

Одним из широко распространенных процессов является процесс получения метанола методом "Лурги" при давлении 5 МПа (рис. 5.16). Процесс включает в себя получение синтез-газа из тяжелых нефтяных остатков или угля, его тщательную очистку и затем получение метанола. Синтез метанола ведут при 250–260 °C, причем на 1 кг метанола получают 1,4 кг водяного пара высокого давления.

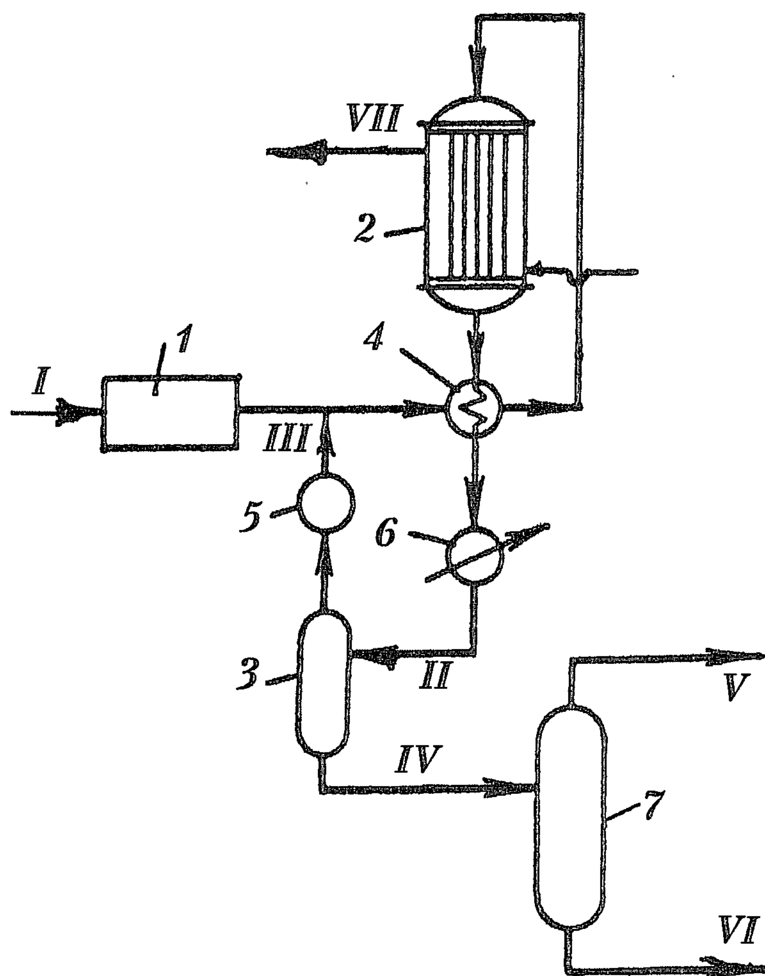


Рис. 5.16. Схема синтеза метанола по способу "Лурги":
1 – установка очистки синтез-газа; *2* – реактор синтеза метанола; *3* – сепаратор; *4* – теплообменник; *5* – компрессор; *6* – холодильник; *7* – колонна ректификации метанола;
п о т о к и: *I* – неочищенный синтез-газ; *II* – продукты реакции; *III* – газ на рециркуляцию; *IV* – жидкий катализат; *V* – метанол; *VI* – кубовый остаток; *VII* – пар высокого давления

Использование метанола для получения моторных топлив может иметь несколько вариантов:

- метанол как заменитель бензина;
- метанол как добавка к бензинам;
- метанол как сырье для производства высокооктановых компонентов бензина (МТБЭ, МТАЭ и др.);
- метанол как сырье для производства высокооктанового бензина.

Заменитель бензина. Метанол по ряду важных характеристик (октановое число, расход воздуха на горение) превосходит лучшие сорта бензинов, однако он обладает и целым рядом недостатков: низкая массовая теплота сгорания, высокая теплота испарения, высокая гидрофильность, ядовитость и агрессивность по отношению к некоторым металлам. Поэтому, в чистом виде как спиртовое топливо метанол применения не нашел.

Добавки к бензинам метанола в небольших количествах (2–7 %) не требует реконструкции двигателей, так как агрессивное действие метанола при этом не проявляется. Такая смесь за рубежом получила название "газохол". Серьезной проблемой является расслоение (разделение фаз) при попадании воды в бензино-метаноловую смесь. В зависимости от состава бензина и количества метанола расслоение наблюдается при разных температурах. Но добавление метанола к бензину ведет к уменьшению вредных выбросов в атмосферу, а октановое число повышается. Несмотря на эти явные преимущества, бензиново-метаноловые смеси нашли ограниченное применение (возможно из-за дефицитности метанола и недифицитности бензина).

5.3.5.4. СИНТЕЗ БЕНЗИНА И ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК К НЕМУ ИЗ МЕТАНОЛА

Появление высококремнеземных цеолитов позволило разработать метод превращения метанола в углеводороды, причем процесс этот высокоселективен и дает высокооктановый бензин. Термический к.п.д. процесса составляет примерно 90 %. Сырье – метанол можно применять обводненным и без предварительной очистки.

Наиболее известен процесс фирмы "Мобил Ойл" (рис. 5.17). Схема его похожа на схему установки Г-43-107: лифт-реактор, сепаратор, регенератор, связанные переточными трубами; из сепаратора продукты реакции через холодильник поступают в колонну разделения бензина и воды. Лифт-реактор по высоте охлаждается в нескольких зонах, чтобы отвести большое количество избыточного тепла. Метанол подается снизу лифт-реактора. Катализатор специальный, цеолитный. На 1 т метанола образуется 440 кг углеводородов и 560 кг воды.

Условия проведения процесса и выход продуктов превращения метанола приводятся ниже:

Температура, °С:	
на входе в реактор	378
на выходе из реактора	438

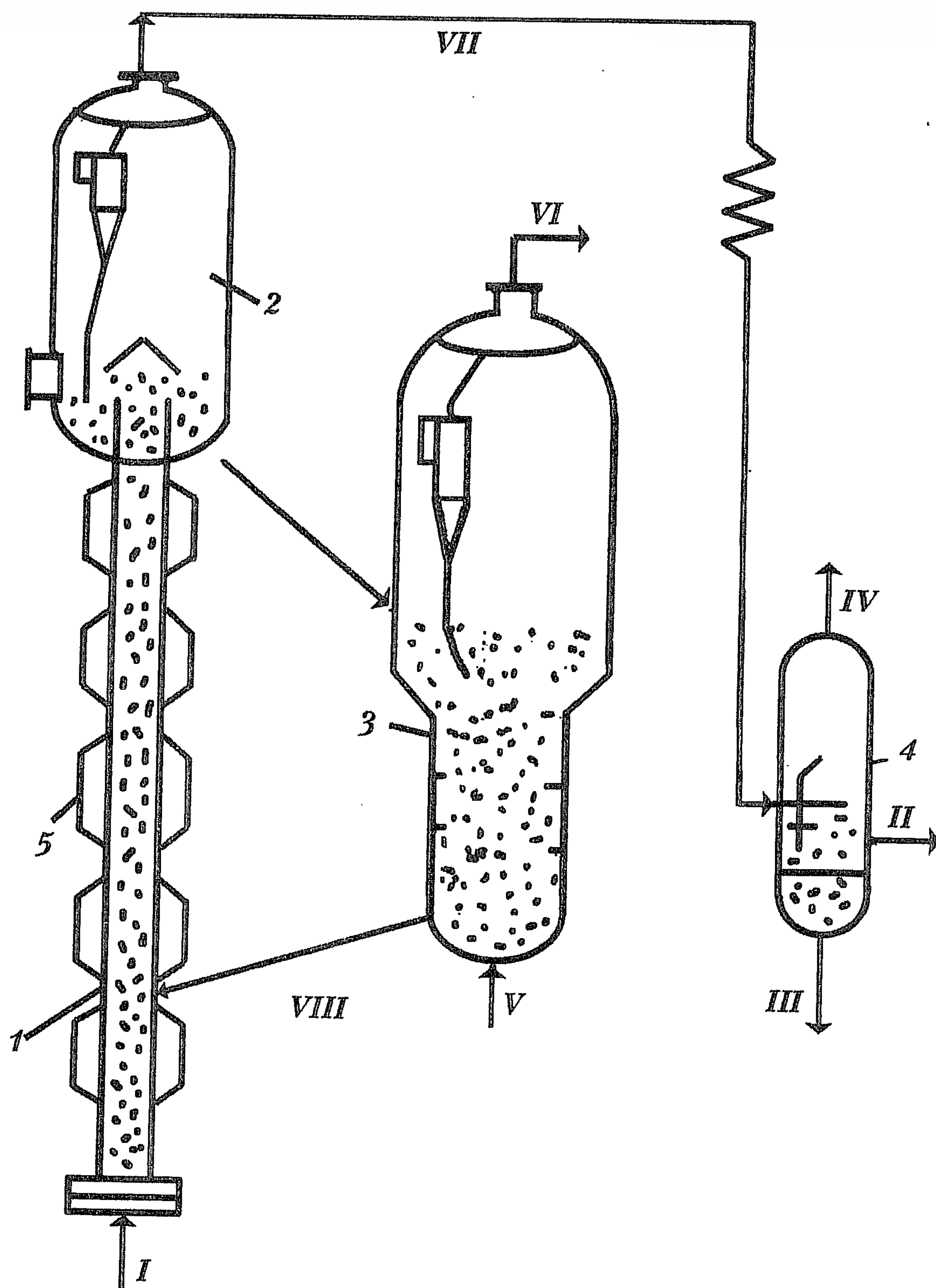


Рис. 5.17. Реакторный блок установки синтеза бензина из метанола:
1 – реактор; *2* – сепарационная зона реактора; *3* – регенератор; *4* – фазоразделитель; *5* – охлаждающие рубашки;
п о т о к и: *I* – пары метанола; *II* – бензин; *III* – вода; *IV* – газ; *V* – воздух; *VI* – дымовой газ; *VII* – продукты реакции; *VIII* – регенерированный катализатор

Давление, МПа	2,1
Кратность циркуляции катализатора	9
Объемная скорость подачи метанола, $ч^{-1}$	.2
Выход, % (мас.) на сырье:	
метанол и диметиловый эфир	До 0,1
углеводороды и бензин	36,2

вода	63,2
CO и CO_2	0,3
кокс и прочие продукты	0,2

Бензин получают с ОЧ = 93. Он состоит из 50 % *изо*-алканов и *изо*-олефинов, 8 % нафтенов и 28 % АРУ. Состав получаемых продуктов (в %):

$C_1–C_2$	1,4	*изо*-C_4	8,6
C_3	5,5	Сумма C_4''	1,1
C_3''	0,2	C_5 и выше (бензин)	79,9
н-C_4	3,3		

Кроме прямого получения бензина из метанола широкое распространение получила выработка из метанола высокооктановых компонентов бензина – метил-*трет*-бутилового и метил-*трет*-амилового эфиров (МТБЭ и МТАЭ). Их свойства и методы получения подробно освещены в гл. 3.

Эти компоненты широко применяются благодаря тому, что являются экологически безопасной добавкой к бензинам, обладают большим октановым числом (ОЧм/ОЧи = 101/118) и, поскольку кипят при 55 и 87 °С, они исправляют октановую характеристику начальных, важных в отношении приемистости фракций бензина. Добавляют их к бензинам в количество 10–11 %.

Мировое производство только МТБЭ составляет около 25 млн т/год.

5.3.6. ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД (ПРЯМОЕ ГИДРИРОВАНИЕ УГЛЯ)

Гидрокаталитический метод получения жидких углеводородных топлив непосредственно из углей, а также из смол их коксования и полукоксования – это многоступенчатый процесс, включающий обогащение исходного сырья водородом и последующий крекинг сырья под давлением водорода.

На первой стадии происходит растворение органической массы угля (ОМУ) в среде водорода, и полученный угольный раствор является исходным продуктом для гидрогенизации, аналогичной той, которую проводят при гидрогенизации тяжелых нефтепродуктов и смол.

В зависимости от условий проведения процесса и глубины превращения ОМУ этим методом можно получить высококачественные моторные топлива, сырье для химической промышленности и ценные газы.

Реакции, протекающие при гидрировании угля, трудно систематизировать, и не всегда возможно установить соответствующие закономерности.

Поэтому эти превращения изучают для наиболее характерных индивидуальных соединений различных классов, имеющихся в исходном сырье. При этом самое заметное влияние оказывают давление, температура, время реакции и катализатор.

Д а в л е н и е важно не общее, а парциальное давление водорода, которое с учетом давления паров и газов, полученных в процессе, на 5–8 МПа ниже общего давления в системе. Повышенное парциальное давление водорода сдвигает обратимые реакции гидрирования в сторону образования соединений, наиболее насыщенных водородом.

Экспериментально доказано, что в большинстве случаев бурые и каменные угли, для которых соотношение Н:С равно 6,5:1 и содержание летучих веществ не ниже 37 % на горючую массу, следует гидрировать при 20–70 МПа.

Температура влияет на скорость реакций гидрирования. Повышение температуры при всех вариантах переработки углеводородного сырья сопровождается нарастанием реакций разложения, приводящих к образованию ненасыщенных соединений и продуктов уплотнения, поэтому замедлить их протекание можно лишь за счет интенсификации процессов гидрирования. Это может быть достигнуто путем повышения давления в системе. Если проследить за влиянием температуры при 20 МПа, то можно увидеть, что выход жидкого гидрогенизата достигает максимума примерно при 400 °С, а затем он несколько снижается и при этом уменьшается содержание асфальтенов в жидком продукте. Поэтому битуминозные бурые угли и смолы полукоксования целесообразно перерабатывать при 440–475 °С, а каменные угли и каменноугольные смолы – при 470–480 °С.

Продолжительность реакции влияет на состав и выход целевых продуктов и на производительность процесса. При рассмотрении особенностей гидрирования углей и влияния на них взаимосвязанных температуры и продолжительности реакции необходимо учитывать, что в этом случае с разной скоростью протекают два процесса – термическое растворение топлива и гидрогенизация растворенного вещества. Для максимального растворения ОМУ необходимо постепенно повышать температуру, особенно в интервале 300–400 °С.

Например, при гидрогенизации каменного угля с нефтепродуктом оптимальными параметрами являются продолжительность реакции 2 ч и температура 425 °С.

Катализаторы играют важную роль, так как способствуют превращению угля в жидкие продукты. Поскольку в углях много серы, то катализаторы должны быть стойкими именно к ней. В качестве катализаторов используют оксиды и сульфиды молибдена и вольфрама, нанесенные на носитель, причем, из-за дороговизны их используют как стационарные в газовой фазе. В жидкофазной среде применять дорогие и высокоактивные катализаторы нецелесообразно, поскольку их регенерация затруднена.

Основная задача гидрирования – это обеспечение процесса недостающим водородом, поэтому была установлена взаимосвязь между соотношением Н:С в угле и выходом жидких продуктов.

И.Б. Рапопорт впервые предложил разделить все горючие ископаемые на следующие пять групп (рис. 5.18):

1) тощие каменные угли с Н:С меньше 5,4 % (летучих меньше 18 %), дающие выход жидких продуктов (ВЖП) меньше 35 %;

2) каменные угли с Н:С = 5,4÷6,5 % (летучих до 37 %), ВЖП = 35÷70 %;

3) каменные угли с Н:С = 6,5÷9,4 % (летучих больше 37 %), ВЖП = 70÷90 %;

4) богхеды, липтобиолиты с Н:С = 9÷12 % (летучих больше 50 %), ВЖП = = 90÷93 %;

5) нефтяное сырье с Н:С больше 12 %, ВЖП = 93÷95 %.

При обычных условиях гидрогенизации (20–30 МПа, 460–480 °С) пригодны только группы 3–5. При 70–100 МПа пригодны также группы 1 и 2.

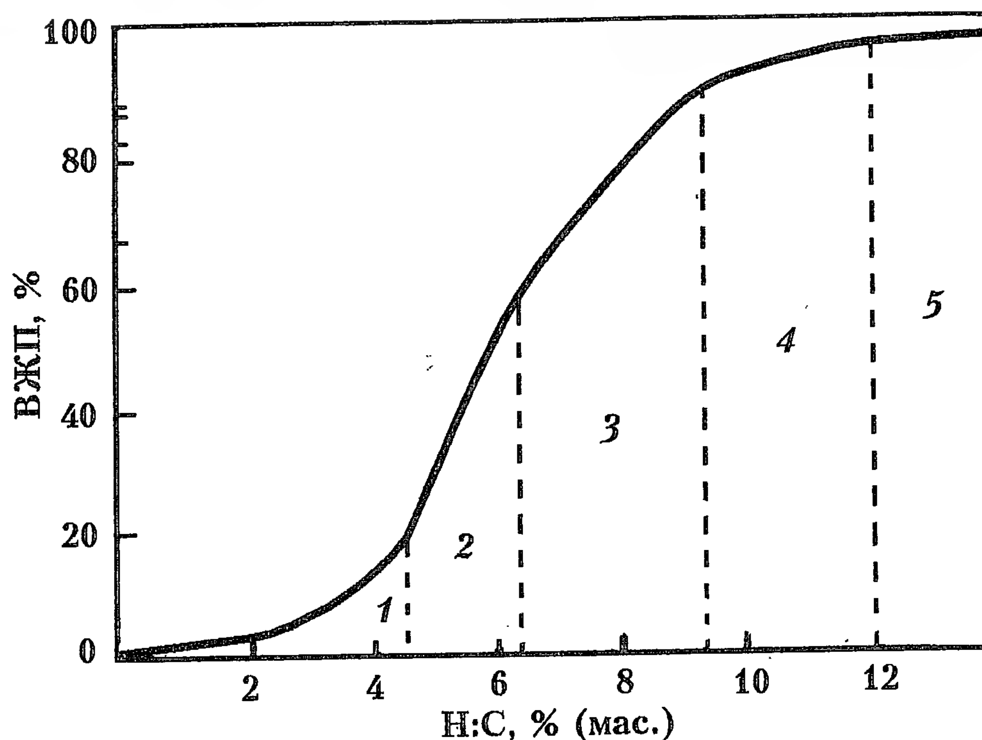


Рис. 5.18. Классификация горючих ископаемых по насыщенности водородом (соотношению Н:С). Области под кривой:
1 – тощие каменные угли; *2*, 3 – каменные угли; *4* – богхеды; *5* – нефтяное сырье;
ВЖП – выход жидких продуктов

Расход водорода – это разность между Н:С конечного продукта ожижения (обычно в среднем 15–17 %) и исходного сырья – угля (9–10 %).

Технология получения искусственных жидких топлив (ИЖТ) из угля – это многостадийный процесс, начинающийся с приготовления угольной пасты и заканчивающийся облагораживанием готовых топлив.

Перейдем к рассмотрению отдельных стадий процесса.

5.3.6.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ УГОЛЬНОЙ ПАСТЫ И ЕЕ ГИДРИРОВАНИЕ

Процесс приготовления угольной пасты включает в себя четыре различные по назначению ступени (рис. 5.19).

Первая ступень – дробление угля. Из самосвалов *1* или транспортера уголь сваливается в бункер *2*, откуда поступает в щековую дробилку *3* для грубого дробления. Из нее уголь попадает в промежуточный бункер *4*, куда добавляются катализаторы – сульфат железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) в количестве 1,2–1,8 % от массы угля и оксид железа ($Fe_2O_3 \cdot 7H_2O$) в количестве 1,8–2,5 % от массы угля. Из бункера *4* уголь с катализатором поступает в молотковую дробилку *5*, где измельчается до размеров частиц меньше 1 мм.

Вторая ступень – сушка угольной мелочи. Из дробилки *5* мелочь идет в барабанную сушилку *6*, где противотоком сушится дымовыми газами от 450 до 150 °С. Из барабана *6* уголь идет на сито *7*, где отсеивается фракция больше 1 мм (возвращается в молотковую дробилку), а мелочь поступает в шаровую мельницу *8*.

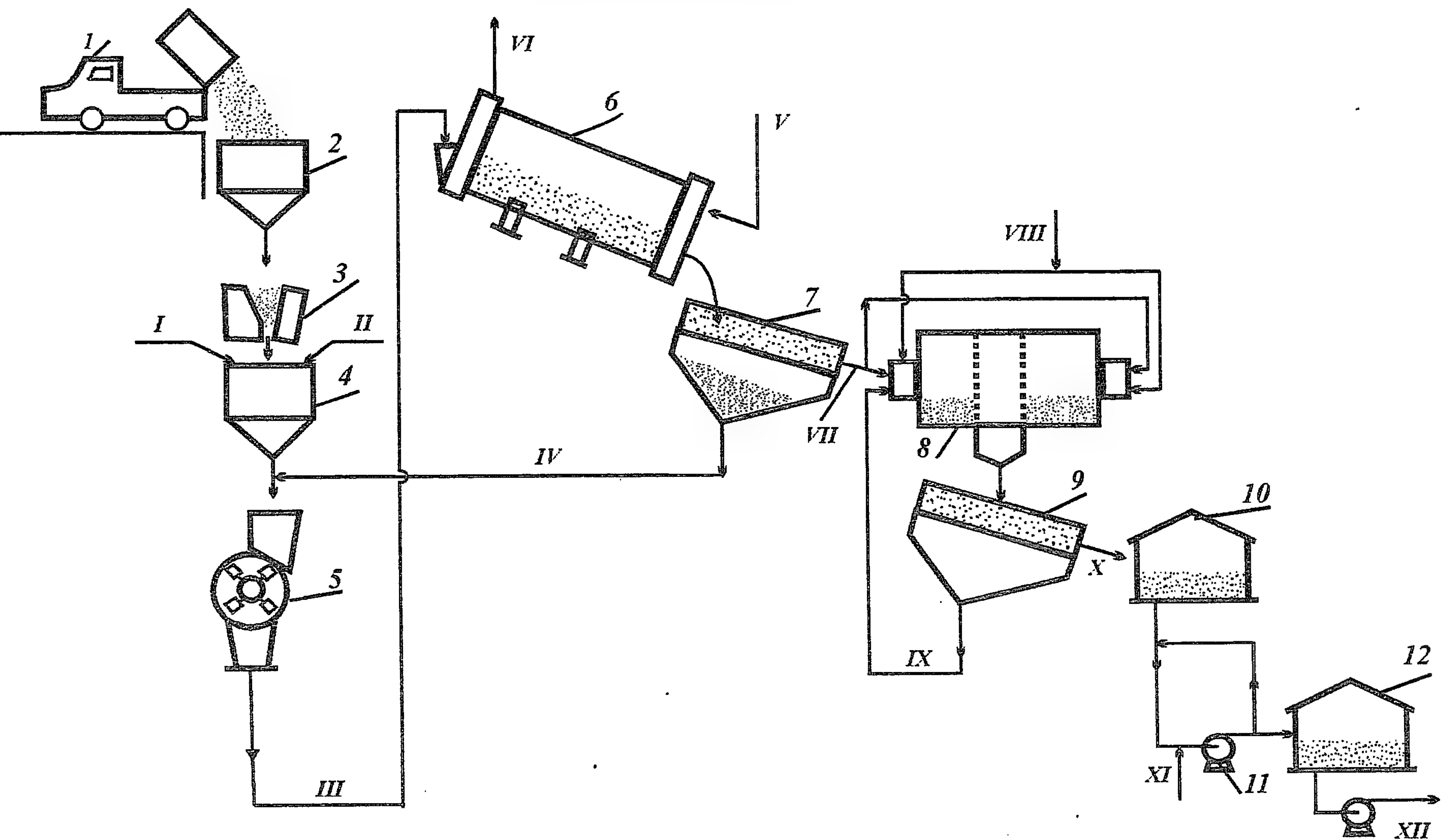


Рис. 5.19. Принципиальная схема приготовления угольной пасты:
1 – транспортное средство; *2* – бункер; *3* – шнековая дробилка; *4* – промежуточный бункер; *5* – молотковая дробилка; *6* – барабанная сушилка; *7* – сухое сито; *8* – шаровая мельница для приготовления пасты; *9* – мокрое сито; *10* – емкость для гомогенизации пасты; *11* – циркуляционный насос; *12* – резервуар для пасты;
п о т о к и: *I* – добавка $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; *II* – добавка $Fe_2O_3 \cdot 7H_2O$; *III* – молотый уголь (размер частиц менее 1 мм); *IV* – возврат фракции больше 1 мм; *V* – горячий дымовой газ (450 °С); *VI* – отходящий дымовой газ; *VII* – угольная мелочь на мокрый помол; *VIII* – затирочное масло; *IX* – возврат относительно крупных частиц; *X* – густая паста; *XI* – добавка затирочного масла; *XII* – готовая паста для гидрирования

1 – транспортное средство; 2 – бункер; 3 – шнековая дробилка; 4 – промежуточный бункер; 5 – молотковая дробилка; 6 – барабанная сушилка; 7 – сухое сито; 8 – шаровая мельница для приготовления пасты; 9 – мокрое сито; 10 – емкость для гомогенизации пасты; 11 – циркуляционный насос; 12 – резервуар для пасты;
п о т о к и: I – добавка $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; II – добавка $Fe_2O_3 \cdot 7H_2O$; III – молотый уголь (размер частиц менее 1 мм); IV – возврат фракции больше 1 мм; V – горячий дымовой газ (450 °C); VI – отходящий дымовой газ; VII – угольная мелочь на мокрый помол; VIII – затирочное масло; IX – возврат относительно крупных частиц; X – густая паста; XI – добавка затирочного масла; XII – готовая паста для гидрирования

Т р е т ь я с т у п е н ь – мокрый помол угля в двухсекционной шаровой мельнице *8*, в обе секции которой поступает уголь и затирочное масло (НК-140 °С; 250 °С/45 %; 385 °С/72 %; плотность 1,1–1,3 кг/м^3; твердого вещества 6–8 %). Температура в мельнице 100–120 °С. Порошкообразная густая паста из середины мельницы поступает на сито *9*, с которого крупная фракция возвращается в мельницу, а густая паста подается в емкость для гомогенизации *10*.

Ч е т в е р т а я с т у п е н ь. В емкости *10* густая паста имеет плотность 1,3–1,5 и содержит твердого вещества 50–52 %. Она забирается насосом *11*, на всасывании которого подается дополнительное количество затирочного масла плотностью 1,1–1,2 кг/м^3. Циркуляцией с нагнетания насоса на всасывание паста гомогенно разжижается и поступает в резервуар *12*, где собирается жидкая паста (плотность ее не более 1,2, а содержание твердого вещества – примерно, 40–42 %).

Таким образом, готовая для гидрирования жидкая паста содержит примерно 39–40 % молотого угля, 2–3 % молотого катализатора и 57–58 % затирочного масла.

Наибольшее распространение в промышленности получил трехступенчатый метод деструктивного гидрирования пасты.

Технологическая схема первой из трех ступеней жидкофазного гидрирования каменноугольной пасты, состоящая из четырех секций, приведена на рис. 5.20.

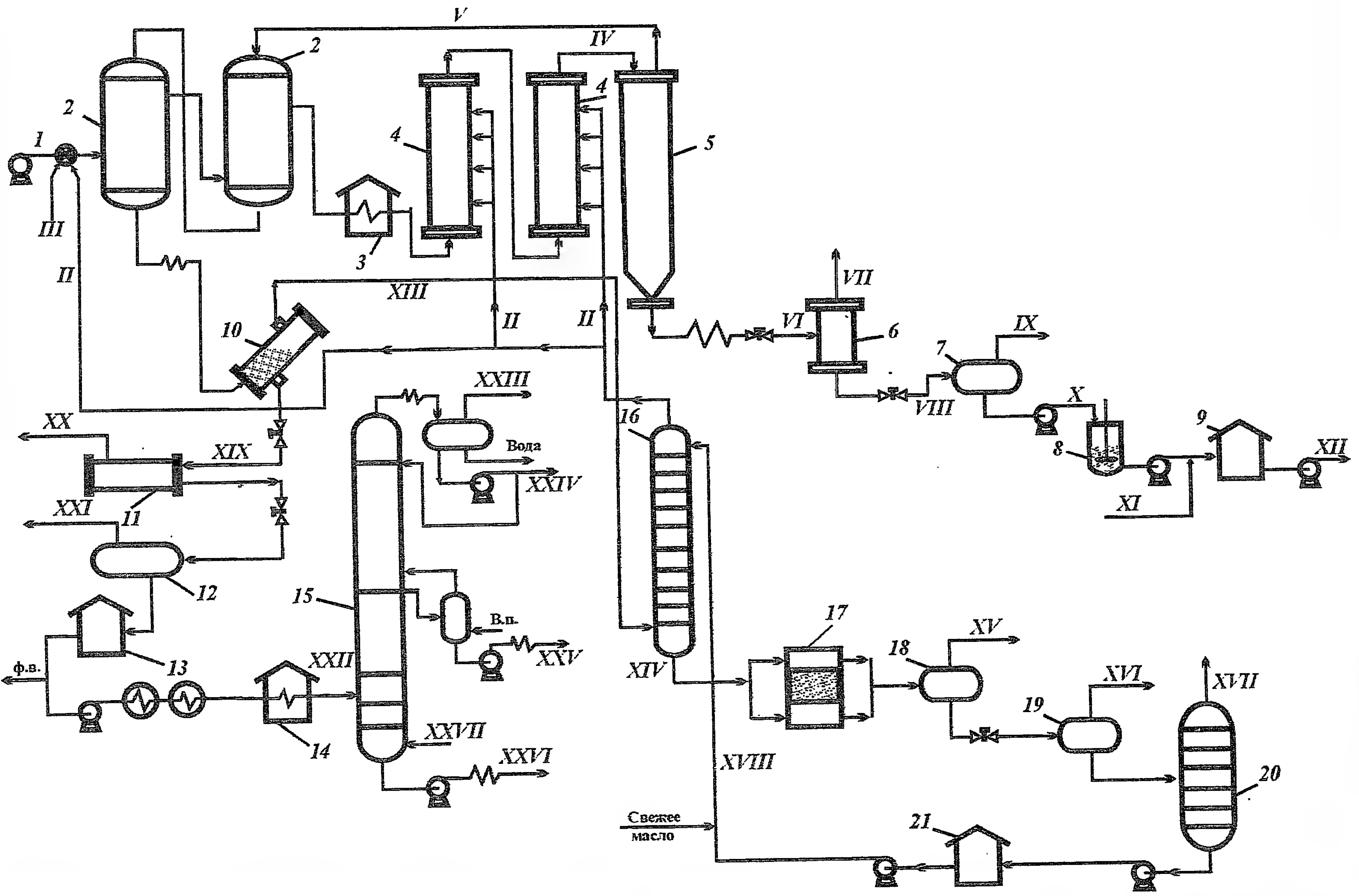
Паста из расходной емкости плунжерным насосом *1* производительностью 10–20 м^3/ч подается на смешение со свежим и циркулирующим ВСГ, после чего поступает в п е р в у ю с е к ц и ю. В этой секции паста в смеси с ВСГ проходит вначале три рекуперативных теплообменника *2* (на схеме показано два из них), в межтрубном пространстве которых нагревается от 100 до 350 °С паровой фазой продуктов реакции из горячего сепаратора высокого давления (СВД) *5*, проходящей по трубкам этих теплообменников. Чертеж такого теплообменника *2* показан на рис. 5.21. Поверхность одного такого теплообменника составляет 140–190 м^2, внутренний диаметр корпуса – 0,8 м, высота – 18 м, диаметр трубок – 14/23 мм; внутри он изолирован асбоцементом и диатомитом.

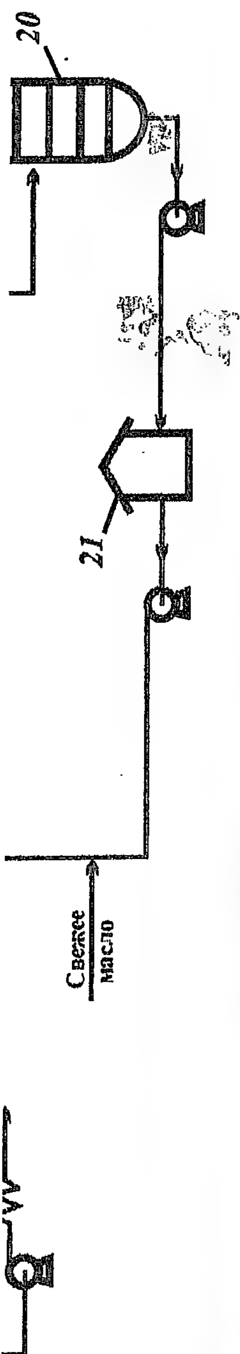
После теплообменника *2* (см. рис. 5.20) смесь поступает в секцию U-образных труб высокого давления печи *3*, а затем – в смешивающую часть печи, где нагревается до 430–450 °С. Трубчатые печи имеют поверхность до 200 м^2. Их трубы длиной по 12–15 м расположены вертикально, что способствует лучшему перемешиванию пасты с водородом.

Нагретая в печи смесь поступает в четыре последовательно работающих реактора *4* (на схеме показаны два из них), чертеж которого приведен на рис. 5.22, *а*. Реакторы представляют собой пустотелые полые цилиндры высотой 18 м, внутренним диаметром 1 м и толщиной стенок 100–110 мм (для давления 30 МПа) или 200 мм (для 70 МПа). Для предохранения корпуса и крышки реактора от перегрева внутри он футерован диатомитом или асбоцементом, а футеровка, в свою очередь, защищена от истирания стальным стаканом из специальной стали толщиной 12–14 мм. Полезный объем реактора 9–9,5 м^3.

В нескольких точках по высоте каждого реактора подается ВСГ, так как реакция идет с выделением тепла, и за счет холодного ВСГ в реакторе поддерживается температура 470–485 °С (на 20–35 °С выше температуры на выходе из трубчатой печи).

28. Мановян А. К.


1
2
2
3
4
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
XVI
XVII
XVIII
XIX
XX
XXI
XXII
XXIII
XXIV
XXV
XXVI
XXVII
Вода
В.п.
ф.в.
Свежее масло



Состав получаемых жидких продуктов в реакторах зависит от природы сырья и параметров процесса: они состоят из парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов.

Из последнего по ходу реактора *4* (см. рис. 5.20) реакционная смесь *IV* поступает в горячий сепаратор высокого давления *5* и разделяется на газопаровую фазу *5* и жидкий остаток с твердой фазой *VI*. Высота этого сепаратора (см. рис. 5.22, *б*) 15 м, диаметр 1 м, толщина стенок 100–120 мм. Сепаратор *5*, как и реактор *4*, имеет внутреннюю изоляцию из диатомита или асбоцемента и защитную стальную гильзу.

Реакционная смесь поступает в сепаратор *5* с температурой на 15–25 °С ниже, чем в реакторах *4* (за счет подачи перед сепаратором холодного ВСГ), и этим предотвращается возможное коксование.

Шлам (жидкий остаток с твердой фазой), выходящий снизу из сепаратора *5*, охлаждается в холодильнике и подвергается двухступенчатому дросселированию в сепараторах среднего давления (ССД) *6* и низкого давления (СНД) *7*, где отбирается шламовый газ *IX* (60–70 м^3/т шлама). Шлам же поступает в мешалку *8* с содержанием твердого вещества до 25 %, затем к нему подкачивается горячее (200 °С) тяжелое масло *XI*, и он идет на дальнейшую переработку (*XII*).

А парогазовая смесь *V* (в т о р а я с е к ц и я) проходит рекуперативные теплообменники *2*, где, нагревая пасту, охлаждается до 160 °С. Затем она доохлаждается в холодильнике до 30–40 °С и поступает в холодный СВД *10* (диаметр его 1 м, длина 6–8 м). сверху СВД *10* отбирается неочищенный ВСГ, направляемый вниз абсорбента *16*, наверх которого подается керосиновая фракция 150–250 °С (называемая абсорбционным "маслом"). Сверху абсорбента *16* очищенный ВСГ *II* идет на циркуляцию (с сырьем *I* и в реакторы *4*), а насыщенный абсорбент *XIV* проходит турбодетандер *17*, где срабатывает большую часть давления. В ССД *18*, СНД *19* и колонне *20* от абсорбента отбираются бедный (*XV*), полужирный (*XVI*) и жирный (*XVII*) газы.

Холодная жидкая фаза из сепаратора *10* с рабочего давления 30 МПа дросселируется до 6 МПа в ССД *11*, а затем до 1 МПа в СНД *12*, где, соответственно, получают бедный (*XX*) и жирный (*XXI*) углеводородные газы (они идут в газгольдеры).

Рис. 5.20. Принципиальная схема жидкофазного гидрирования угольной пасты:
1 – насос для подачи угольной пасты; *2* – рекуперативные теплообменники; *3* – трубчатая печь; *4* – реакторы; *5* – горячий СВД; *6* – холодный ССД; *7* – холодный СНД; *8* – мешалка шлама; *9* – емкость шлама; *10* – холодный СВД паровой фазы сырья; *11* – ССД; *12* – СНД; *13* – приемный резервуар; *14* – трубчатая печь; *15* – ректификационная колонна; *16* – абсорбер; *17* – турбодетандер; *18* – ССД; *19* – СНД; *20* – колонна; *21* – емкость циркулирующего абсорбента (масла);
п о т о к и: *I* – угольная паста; *II* – циркулирующий ВСГ; *III* – свежий ВСГ; *IV* – катализат; *V* – паровая фаза катализата; *VI* – жидкий остаток с твердой фазой катализата; *VII*, *IX* – шламовый газ; *VIII*, *X* – шлам; *XI* – тяжелое масло; *XII* – шлам на переработку; *XIII* – неочищенный ВСГ; *XIV* – насыщенный абсорбент; *XV*, *XVI*, *XVII*, *XX*, *XXI*, *XXIII* – углеводородные газы; *XVIII* – тощий абсорбент (масло); *XIX* – жидкая фаза; *XXII* – нагретый в печи стабильный катализат паровой фазы; *XXIV* – бензиновая фракция; *XXV* – дизельная фракция; *XXVI* – тяжелое масло (на приготовление пасты); *XXVII* – водяной пар

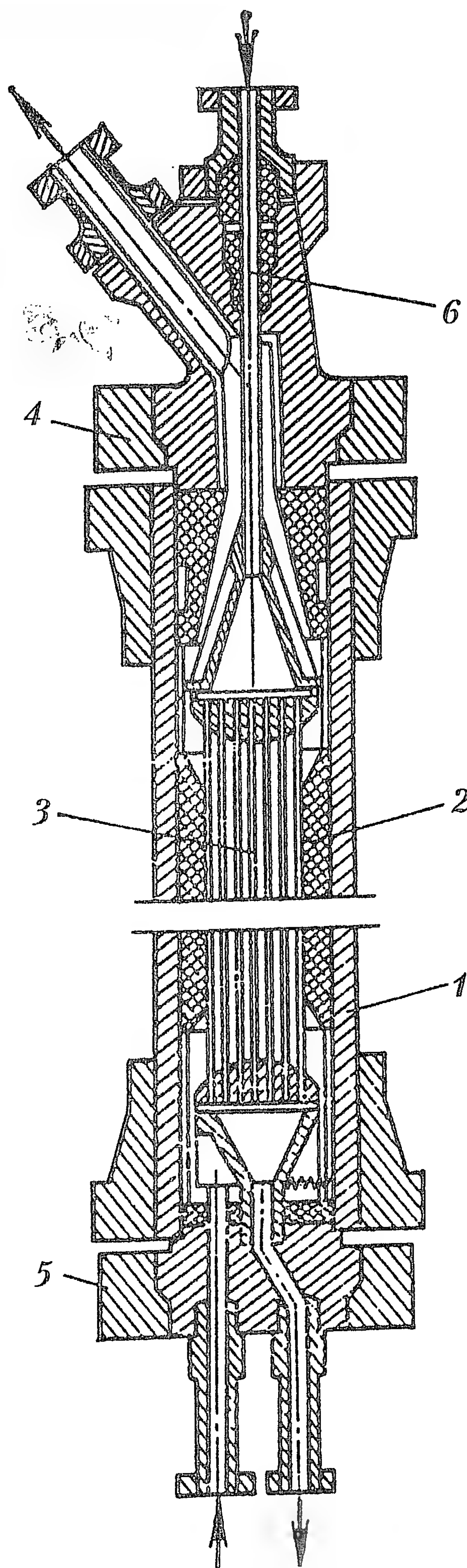


Рис. 5.21. Теплообменник высокого давления:
1 – корпус; *2* – изоляция; *3* – трубчатка; *4*, *5* – верхняя и нижняя крышки; *6* – сальниковое уплотнение

Стабильная жидкая фаза из СНД *12* идет в резервуар *13*, из которого зачищается фенольная вода (ф.в.) и из которого эта фаза далее насосом прокачивается через теплообменники и печь *14*, нагревается до 320 °С и входит в ректификационную колонну *15* (третья секция). В этой колонне отбирают углеводородный газ *XXIII*, бензиновую фракцию *XXIV*, дизельную фракцию 180–350 °С (*XXV*) и остаток *XXIV* выше 350 °С *XXVI*, частично идущие на приготовление пасты. Смесь же бензиновой и дизельной фракций направляют далее на гидрокрекинг с целью получения качественных моторных топлив.

Это были три секции деструктивного гидрирования угольной пасты. Четвертая (хвостовая) ее секция – переработка шлама, которая является наиболее громоздкой и энергоемкой.

Шлам перерабатывается в две ступени: центрифугирование для отделения твердого вещества от масла и полукоксование твердого вещества после центрифугирования. Состав шлама:

- твердое вещество – 20–25 % (в том числе половина – зола);
- асфальтены в масле – 14–17 %;
- фракции, выкипающие до 325 °С, – 2–5 %.

Как уже отмечалось, после отбора из СНД *7* шламового газа шлам поступает в мешалку *8* и из нее с температурой 180–190 °С его перекачивают в резервуар смешения *9*. В тот же резервуар подкачивается с температурой около 200 °С тяжелое масло *XI*, получаемое как остаток ректификационной колонны *15* (*XXVI*). Тяжелое масло разбавляет шлам до со-

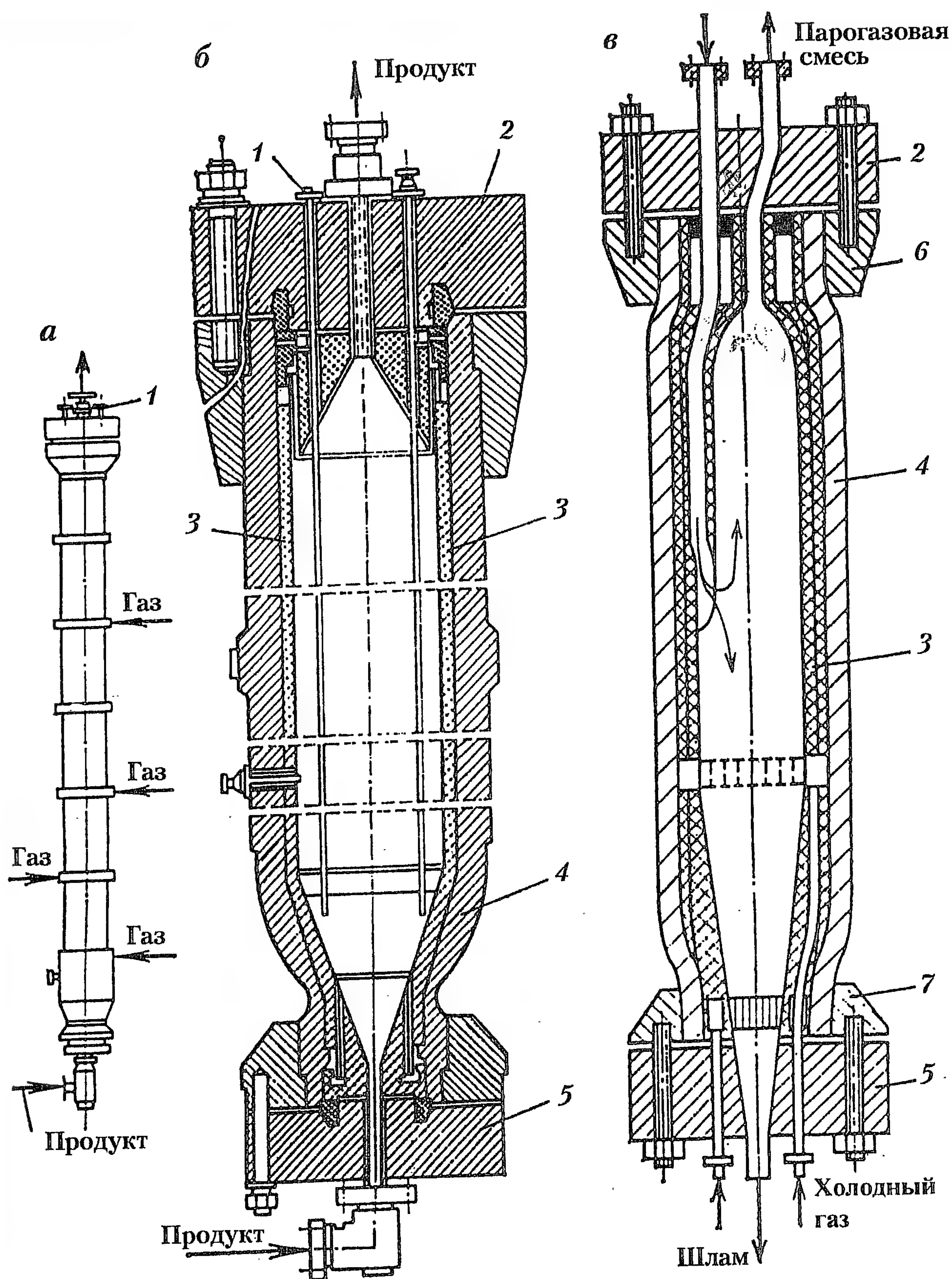
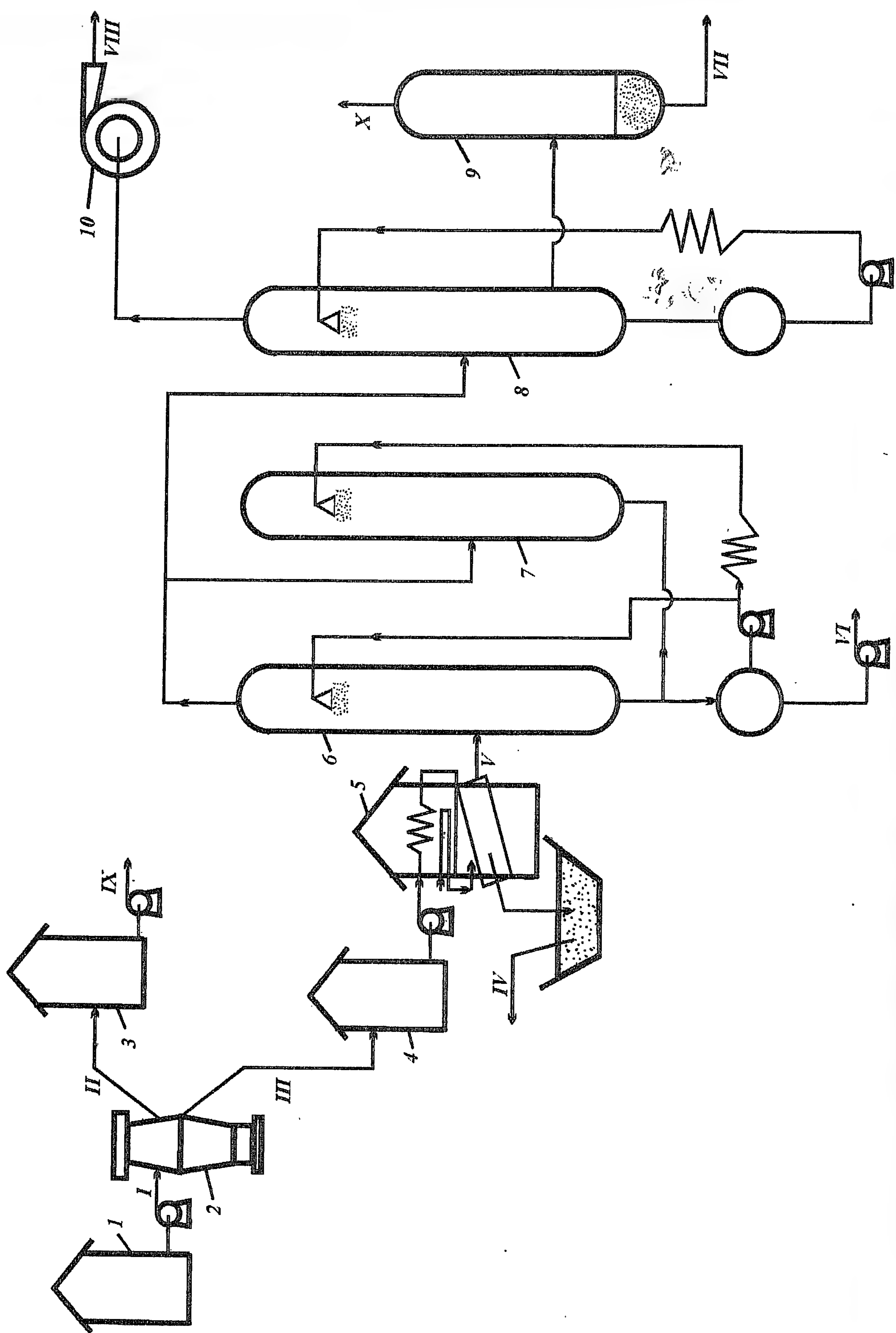


Рис. 5.22. Жидкофазный реактор (*а* – общий вид, *б* – разрез) и горячий сепаратор высокого давления (*в*):
1 – карман для термопар; *2*, *5* – верхняя и нижняя крышки; *3* – изоляция; *4* – корпус; *6*, *7* – верхний и нижний фланцы

держания твердого вещества 12–16 %, для того, чтобы нормально работали центрифуги, и при этом снижается содержание асфальтенов.

Отдельно схема переработки шлама показана на рис. 5.23.



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X

Рис. 5.23. Принципиальная схема переработки шлама:
1 – емкость шлама; *2* – центрифуга; *3* – емкость фугата; *4* – емкость осадка; *5* – печь полукоксования осадка; *6–8* – колонны очистки газа; *9* – емкость; *10* – газодувка;
потоки: *I* – шлам; *II* – фугат; *III* – осадок; *IV* – твердый остаток на газификацию; *V* – жирный газ; *VI* – жидкие углеводороды на дистилляцию; *VII* – фенольная вода; *VIII* – сухой газ; *IX* – на приготовление пасты; *X* – смола на дистилляцию

Из резервуара смешения (*9* на рис. 5.20 и *1* на рис. 5.23; дальнейшее описание – по рис. 5.23) разжиженная паста *I* подается в центрифугу *2* производительностью 3 т/ч, числом оборотов вала с тарелками 3200 об/мин. Температура разделяемой смеси 190 °С, давление атмосферное. Фугат (масло) *II* сверху центрифуги в количестве 70 % от загрузки, содержащий 6–9 % твердого вещества, подается в резервуар *3*, откуда качается насосом на приготовление пасты *IX*.

Осадок *III* в количестве 30 % от загрузки центрифуг, содержащий 35–42 % твердого вещества, отбирают с средней части центрифуги и направляют в резервуар *4*. Из резервуара *4* осадок прокачивается через змеевик печи *5*, нагревается до 320 °С и поступает в нижний отсек печи, отделенный огнеупорным перекрытием от верхнего отсека, где расположен змеевик. В нижнем отсеке печи расположен вращающийся барабан полукоксования, температура в котором равна 450 °С. В барабан полукоксования, расположенный с уклоном в 2°, справа через форсунку подается горячий шлам, а слева вводится перегретый в верхнем отсеке печи водяной пар; с помощью специального шнекового устройства выгружается твердый остаток *IV*. Этот твердый остаток содержит 40–70 % золы и 1–2 % масла. Пройдя гидрозатвор, он направляется на газификацию в газогенераторах.

Парогазовая смесь *V*, образующаяся при полукоксовании, направляется в отделитель пыли *6*, орошаемый маслом, а затем – на двухступенчатую конденсацию в скрубберы *7* и *8* (оросительные холодильники) с циркуляцией жидкого продукта. Часть масла из пылеотделителя *6* откачивается на дистилляцию (*VI*). Полученный в скрубберах первичный газ в количестве 50–60 $м^3$ на 1 т загрузки газодувкой *10* направляется на сжигание, а жидкая фаза собирается в емкости *9* (флорентийский сосуд), снизу которой отбирается фенольная вода *VII*, а сверху – смола *X*, направляемая на дистилляцию.

Таким образом, в качестве затирочного масла для приготовления пасты используются три потока: фугат из центрифуги, тяжелые фракции полукоксования и тяжелое масло с установки дистилляции.

5.3.6.2. ГИДРОКРЕКИНГ ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЯ

Мы рассмотрели четыре секции схемы превращения угля в жидкие углеводородные продукты – приготовление пасты, жидкофазное гидрирование пасты, дистилляцию продуктов гидрирования и переработку шлама. На рис. 5.24 приведена полная блок-схема процесса получения искусственных жидких топлив (ИЖТ) из угля, из которой видно, что тяжелое масло *VI* после жидкофазного гидрирования пасты и после переработки шлама возвращается на ступень при-

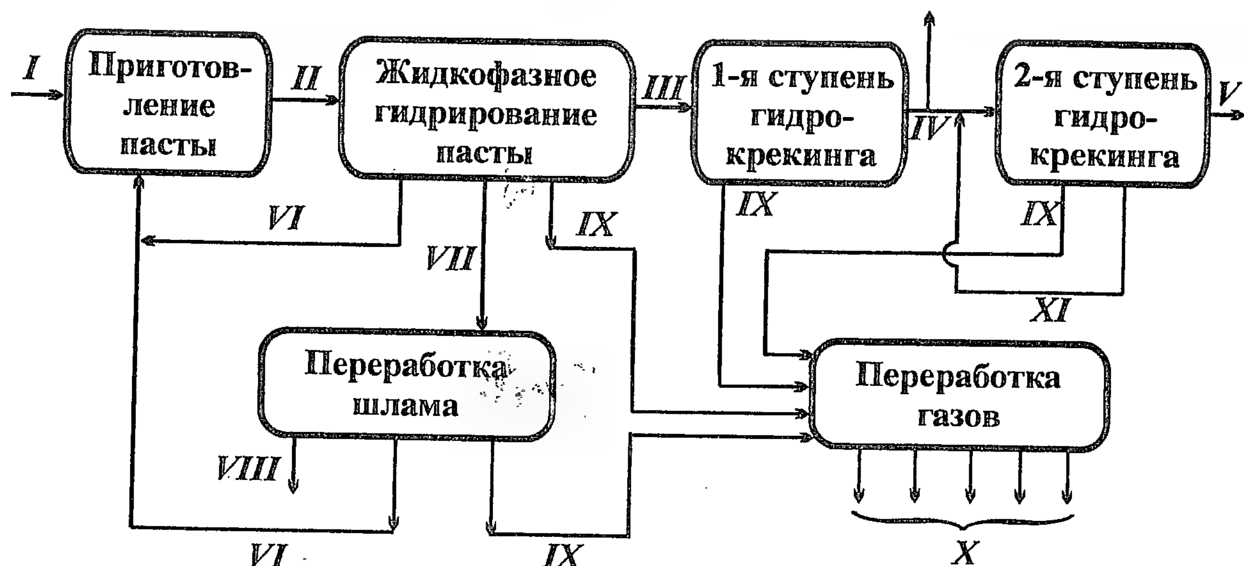


Рис. 5.24. Блок-схема получения искусственных жидких топлив из угля:
I – уголь; *II* – угольная паста; *III* – жидкий гидрогенизат; *IV* – очищенная дизельная фракция гидрокрекинга; *V* – бензин; *VI* – тяжелое масло; *VII* – шлам; *VIII* – твердый остаток на газификацию; *IX* – углеводородные газы; *X* – продукты очистки газов; *XI* – рецикл среднего масла

готовления пасты, а жидкий гидрогенизат *III* поступает на 1-ю ступень гидрокрекинга, где очищается от примесей и облагораживается. Очищенный гидрогенизат направляется на 2-ю ступень гидрокрекинга (бензинирование), где превращается в основном в бензин, а неразложившееся среднее масло *XI* вновь возвращается в процесс. И, наконец, все газовые потоки *IX* идут на многоступенчатую очистку для выделения из них ценных компонентов.

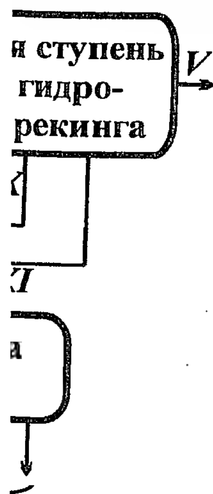
Рассмотрим оставшиеся три секции схемы: 1-ю и 2-ю ступени гидрокрекинга и переработку газов.

В отличие от жидкофазного гидрирования, где использован суспендированный (молотый вместе с углем) катализатор, в процессе гидррокрекинга применяются стационарные катализаторы.

Сырьем 1-й ступени гидрокрекинга, кроме широкой фракции жидкофазного гидрирования угля, могут служить смолы (полукоксования и коксования), а также тяжелые нефтепродукты, выкипающие до 300–350 °C. Надо при этом иметь в виду, что широкая фракция жидкофазного гидрирования содержит большое количество олефинов и ароматических соединений, а также фенолов (иногда до 10–12 %), причем на стадии гидрирования пасты расходуется основная часть водорода (до 75 %), а остальной водород тратится на облагораживание продуктов, т.е. на стадии гидрокрекинга – предварительного гидрокрекинга и окончательного гидрокрекинга (бензинирования).

На первой, предварительной, стадии применяют катализаторы, обладающие одновременно гидрирующей и расщепляющей способностью, – сульфиды молибдена, вольфрама и никеля. Широко распространен комбинированный катализатор: смесь 25–27 % сульфида вольфрама и 3–5 % сульфида никеля с 70 % оксида алюминия.

Предварительное гидрирование (1-я ступень гидрокрекинга) проводят при температуре от 360 °C (в начальный период) до 440 °C (конечный период) и при



давлении 20–30 МПа. При переработке средних масел весьма эффективен чистый сульфид вольфрама, так как он очень активен и работает бессменно 3–4 года. Следует отметить, что при предварительном гидрировании идут в основном реакции гидрогенолиза, а реакции крекинга имеют второстепенное значение. Поэтому на этой стадии выход бензина небольшой (10–20 %), причем получается он в основном за счет превращения кислород- и азотсодержащих соединений в углеводороды и только небольшая его часть – за счет крекинга.

Сырье 1-й ступени гидрокрекинга не должно содержать механических примесей и должно иметь четкий конец кипения, чтобы не снижать активность катализатора и тем самым увеличить срок его службы. Кроме того, в сырье содержание серы должно быть не менее 0,3–0,4 % во избежание потерь серы из катализатора.

Принципиальная схема 1-й и 2-й ступеней гидрокрекинга показана на рис. 5.25.

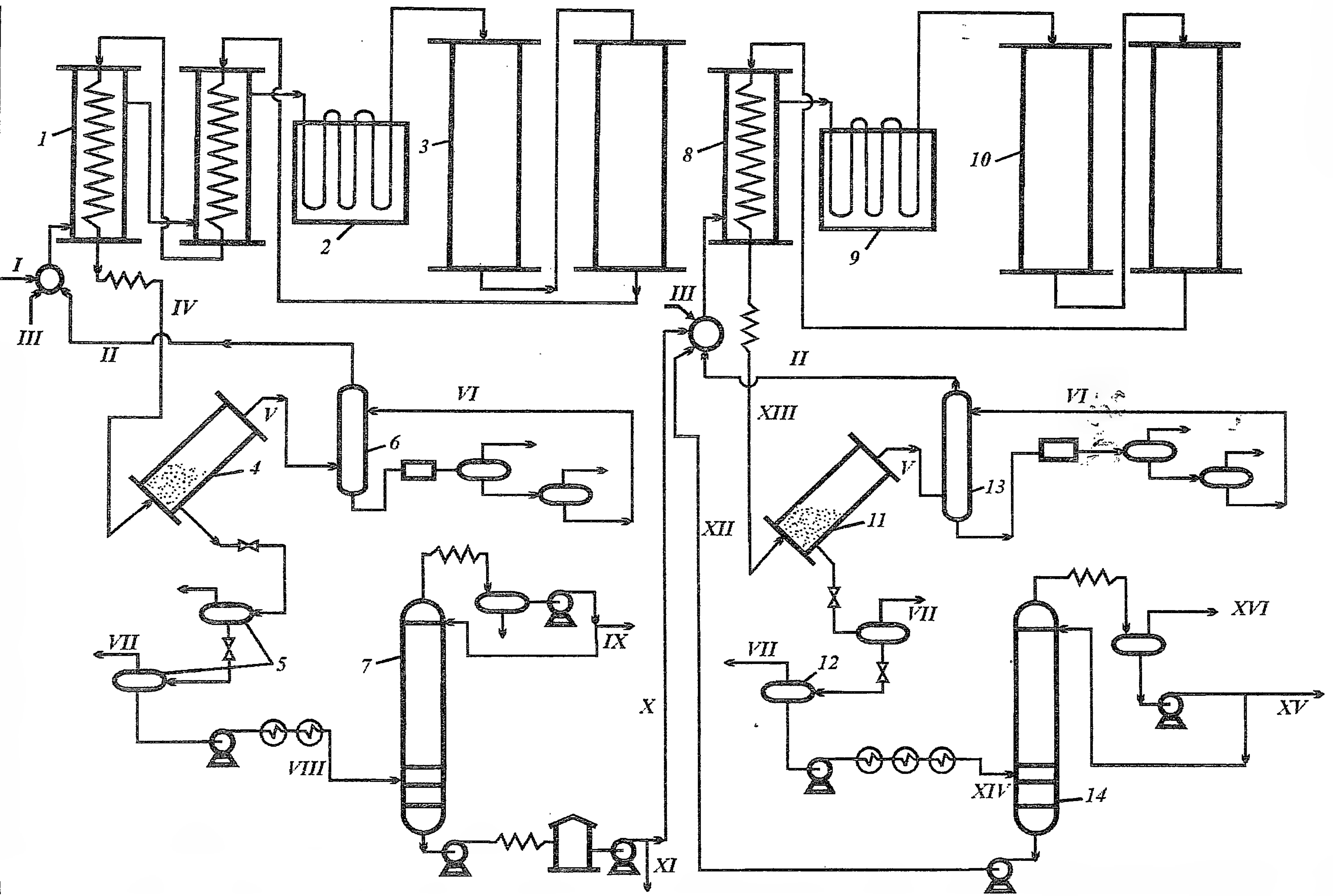
Исходным сырьем *I* в данном случае является широкая бензинодизельная фракция жидкофазного гидрирования угля. Оно проходит два последовательных теплообменника трубчатого типа (поверхность 140 $м^2$, число трубок 150, диаметр трубок 14/23 мм). Поскольку теплообменники, трубчатые печи и холодильники аналогичны по конструкции аппаратам, используемым на жидкофазной ступени, на их устройстве далее останавливаться не будем. Нагретая в теплообменниках и печи *2* сырьевая смесь поступает в реакторы *3* диаметром 1 м и высотой 18 м. В каждом реакторе загружено по 8 $м^3$ катализатора (цилиндрики 9×9 мм). Температура на разных уровнях реактора замеряется многозонной термопарой и обычно на выходе из реактора эта температура на 50–70 °С выше, чем на входе.

Продукты реакции *IV* (катализат), пройдя теплообменники, охлаждаются в холодильнике и поступают в холодный СВД *4*, после которого схема во многом повторяет схему жидкофазного гидрирования: неочищенный ВСГ очищается в абсорбере *6* и возвращается на смешение с сырьем. Жидкость же из СВД *4* проходит двухступенчатое дросселирование в ССД и СНД *5*, где отделяют бедный и богатый углеводородные газы и фенольную воду и после которых стабильный катализат *VIII* насосом подают подогретым в ректификационную колонну *7*. В этой колонне получают бензин *IX* с концом кипения при 160–200 °С, в количестве 15–20 %, немного газа и снизу колонны – среднее масло (КК – 300÷325 °С), которое может выводиться как дизельное топливо *XI* или являться исходным сырьем *X* 2-й ступени гидрокрекинга.

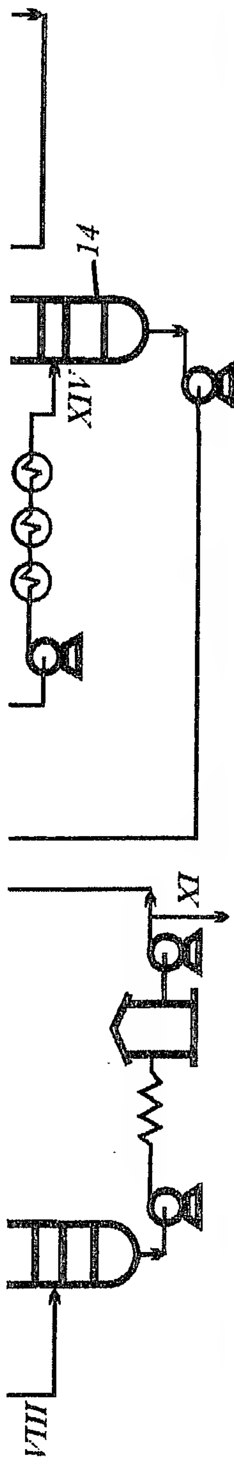
При нормальном режиме в среднем масле должно оставаться не более 0,02 % фенолов и не более 3–5 мг на литр азота, и оно должно иметь анилиновую точку не ниже +50 °С.

Основные показатели работы 1-й ступени гидрокрекинга широкой фракции, полученной при жидкофазном гидрировании угля, таковы:

Производительность, т/ч	15–16
Выход стабильного гидрогенизата (*X* + *XI*), %	94– 97
Расход водорода, %	4–4,5
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	0,6–0,8



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
XVI



Кратность циркуляции ВСГ, об./об.	2000
Количество холодного ВСГ, % от циркулирующего	50–100
Расход холодного газа, м³/ч	25000
Распределение холодного ВСГ в системе, %:	
между печью и первым реактором	13–15
в первый реактор	25–27
во второй и третий реакторы	30–35

Основной задачей 2-й ступени гидрокрекинга является получение максимального количества высокооктанового бензина (поэтому эта ступень получила название "бензинирование"). На сульфид-вольфрамовом катализаторе (10 % сульфида вольфрама, нанесенного на алюмосиликат) получают бензин, бутановая фракция которого состоит на 70 % изобутана, и поэтому октановое число бензина достаточно высокое.

Схема 2-й ступени гидрокрекинга показана на том же рис. 5.25. Сырьем этой ступени является смесь среднего масла *X* с 1-й ступени гидрокрекинга и среднего масла *XII* – остатка 2-й ступени, рециркулирующего с целью увеличения выхода бензина. Сырье, смешанное с циркулирующим *II* и свежим *III* ВСГ, проходит, как и в 1-й ступени, теплообменник *8*, печь *9* и реакторы *10*; катализат *XIII* поступает в холодный СВД *11*. А далее, по аналогичной схеме, стабильный катализат *XIV* идет на перегонку в ректификационную колонну *14*, где получают газ *XVI*, целевой продукт – бензин *XV* и рециркулирующее среднее масло *XII*. Трубчатая печь этой ступени имеет поверхность 2000 м². Температура в реакторах 360–460 °С (поднимается по мере увеличения пробега), давление 25 МПа.

Некоторые показатели работы этой ступени:

Соотношение между сырьем *X* и рециркулятом *XII*	70:30
Объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹	1,1
Расход циркуляционного газа:	
м³/м³ сырья	550–800
м³/ч	25–30
Расход свежего газа:	
м³/м³ сырья	150–300
м³/ч	6–12
Производительность, м³/ч	36
Количество получаемого бензина, м³/ч	20–22

Рис. 5.25. Принципиальная схема 1-й и 2-й ступеней гидрокрекинга широкой фракции жидкофазного гидрирования угля:
1, *8* – теплообменники; *2*, *9* – печи; *3*, *10* – реакторы; *4*, *11* – холодные СВД; *5*, *12* – ССД и СНД; *6*, *13* – абсорберы очистки ВСГ; *7*, *14* – ректификационные колонны;
п о т о к и: *I* – сырье (широкая фракция жидкофазного гидрирования угля, смесь потоков *XXIV* и *XXV* на рис. 5.20); *II* – циркулирующий ВСГ; *III* – свежий ВСГ; *IV* – катализат 1-й ступени; *V* – неочищенный ВСГ; *VI* – абсорбент (масло); *VII* – бедный и богатый углеводородные газы; *VIII* – стабильный катализат 1-й ступени; *IX* – бензин; *X* – гидроочищенное среднее масло, сырье 2-й ступени; *XI* – товарное дизельное топливо; *XII* – среднее масло (рецикл); *XIII* – катализат 2-й ступени; *XIV* – стабильный катализат 2-й ступени; *XV* – товарный бензин; *XVI* – углеводородный газ

Возможно получение бензина из широкой фракции жидкофазного гидрирования угля в одну ступень (т.е. без 1-й ступени гидрокрекинга), но в этом случае необходимо проводить процесс при 70 МПа и при этом бензин можно получить в 3–4 раза более ароматизированным, чем при 30 МПа.

5.3.6.3. ОЧИСТКА ГАЗОВ И ОБЩИЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЯ

Гидрогенизационные процессы, особенно работающие при давлениях выше 5 МПа, дают значительные количества углеводородных газов. Эти газы содержат углеводороды от метана до пентана, а также неуглеводородные примеси: оксиды углерода, азот, сероводород и аммиак. Все эти газы при высоких давлениях хорошо растворяются в жидких продуктах гидрирования, поэтому только малая часть их при холодной сепарации в СВД остается в составе циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ), и для очистки последнего от основного количества этих газов его подвергают масляной очистке. Очищенный ВСГ вновь идет на циркуляцию, а растворенные в масле углеводороды выделяются при дросселировании.

В продуктах гидрогенизации (жидкий катализат, шлам) и промывочном масле растворяется также значительное количество водорода – до 35 % от его общего расхода. При первом дросселировании (до 2–4 МПа) выделяются преимущественно менее растворимые газы (водород, азот, оксид углерода, метан) – бедный (сухой) газ, а при втором дросселировании (до 0,1–0,3 МПа) выделяются уже более растворимые газы (этан, пропан, бутаны, сероводород, диоксид углерода) – богатый (жирный) газ.

Составы бедных и богатых газов, выделяющихся на разных ступенях процесса гидрирования угля, приведены в табл. 5.27, а поточная блок-схема переработки газов гидрирования угля изображена на рис. 5.26.

От богатого газа жидкофазного гидрирования, после его компрессии, отбирают газовый бензин, и после этого как богатый, так и бедный газы очищают от сероводорода и диоксида углерода. Затем следует очистка от органических соединений серы и повторные доочистки. После всех очисток производится разделение как богатого, так и бедного газов на индивидуальные углеводороды. Остаточный сухой газ (C_1–C_2) частично идет на конверсию для получения водорода, а остальное количество сжигается как топочный газ.

На очистках газов мы здесь не останавливаемся, так как они подробно изложены в гл. 3.

В заключение приведем сводные материальные балансы по всем стадиям гидрокаталитической переработки бурого и каменного углей, для следующих условий процессов (по бурому углю):

Давление, МПа 23–25
Температура, °С:
  жидкофазной гидрогенизации 480
  на 1-й ступени гидрокрекинга 380–440
  на 2-й ступени гидрокрекинга 360–450

Соотношение:

угля и возвратного тяжелого масла 47:53

свежего сырья и возвратного масла на 2-й ступени гидрокрекинга 60:40

Примерный баланс гидрирования бурого и каменного углей приведен в табл. 5.28, а сводные показатели процесса – в табл. 5.29.

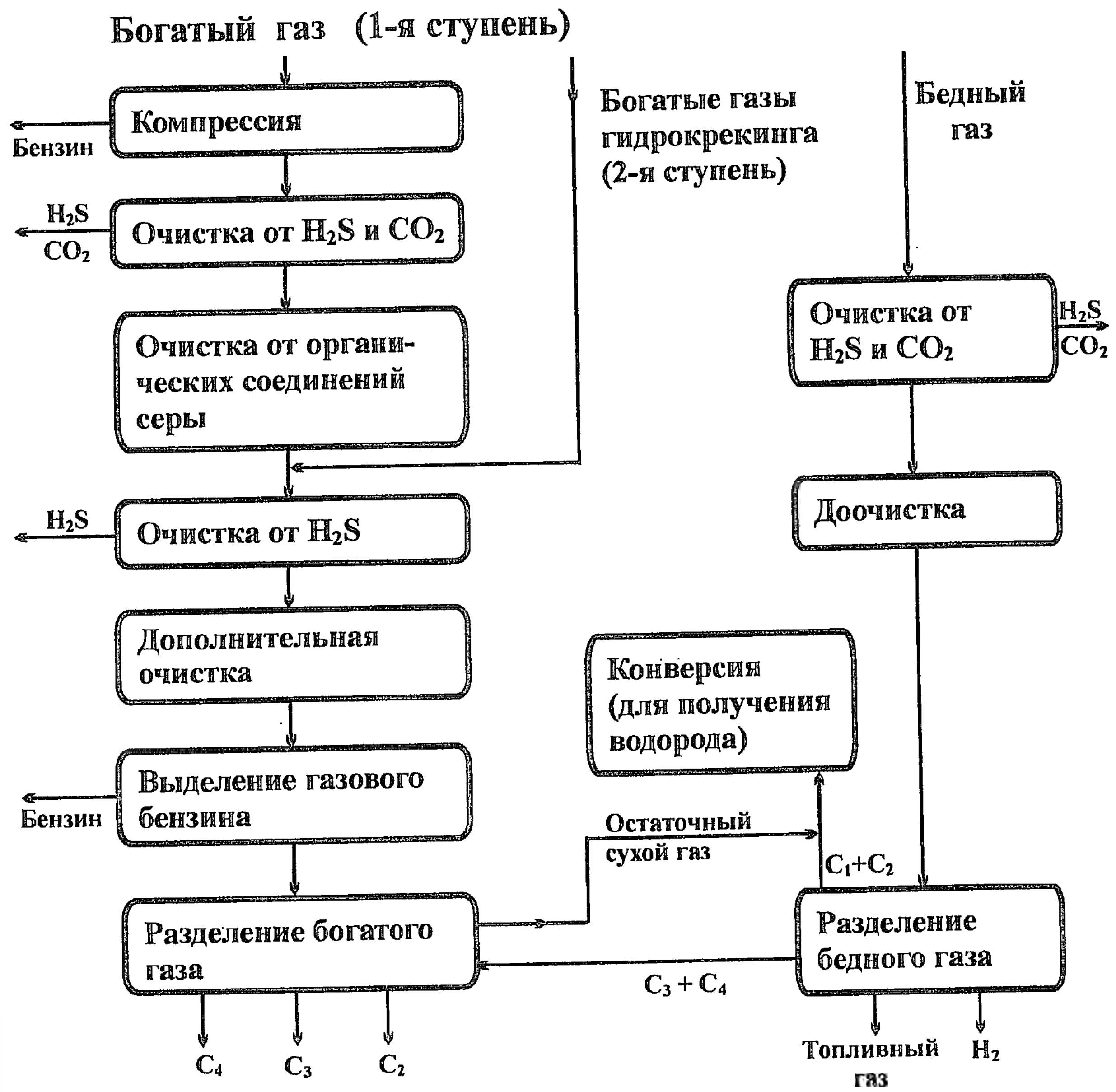


Рис. 5.26. Блок-схема переработки газов гидрирования угля

Таблица 5.27. Состав богатых и бедных газов [в % (мас.)], образующихся на разных стадиях гидрогенизации

Компоненты	Жидкофазная гидрогенизация					1-я ступень гидрокрекинга		2-я ступень гидрокрекинга	
	бедный газ		богатый газ						
	из угля	после промывки циркуляционного газа	из угля	из шлама	после промывки циркуляционного газа	бедный газ	богатый газ	бедный газ	богатый газ
CO_2	3,80	0,96	10,40	0,40	0,70	0,10	0,10	0,10	0,10
H_2S	0,10	0,10	0,80	–	0,50	–	0,30	0,50	0,90
NH_3	0,40	–	14,40	0,30	–	0,20	0,60	–	–
CO	2,20	2,50	0,30	2,20	2,50	0,30	0,20	0,80	0,10
H_2	52,70	53,00	8,30	70,00	7,60	68,30	23,70	72,40	11,20
N_2	5,60	8,20	1,30	8,40	1,70	16,90	9,80	14,10	4,30
CH_4	34,80	22,40	8,70	18,30	16,30	13,90	16,50	12,00	3,90
C_2H_6	34,80	9,20	9,30	18,30	26,50	13,90	11,60	12,00	4,30
C_2H_4	34,80	–	0,10	18,30	–	13,90	–	12,00	–
C_3H_8	34,80	2,60	16,20	18,30	28,00	13,90	17,20	12,00	–
C_3H_6	34,80	–	0,30	18,30	4,2	13,90	10,40	12,00	21,70
изо-C_4H_{10}	34,80	0,70	3,30	18,30	4,2	13,90	5,40	12,00	33,70
н-C_4H_{10}	34,80	–	9,40	18,30	4,2	13,90	–	12,00	8,90
изо-C_4H_8 + *н*-C_4H_8	34,80	–	0,80	18,30	4,2	13,90	3,70	12,00	–
C_5H_{12}	34,80	0,40	16,30	0,40	4,2	13,90	–	12,00	–
C_nH_{2n}	0,40	–	–	–	–	–	–	–	–
изо-C_4H_{10} + *н*-C_4H_8	–	–	–	–	2,0	–	–	–	–
изо-C_4H_{10} + *изо*-C_4H_8	–	–	–	–	10,0	–	–	–	–

Таблица 5.28. Примерный баланс процесса гидрогенизации бурого и каменного углей

Поступило, %			Получено, %		
вещество	бурый уголь	каменный уголь	вещество	бурый уголь	каменный уголь
Жидкофазная гидрогенизация					
Органическая масса угля (ОМУ)	100,0	100,0	Гидрогенизат	127,50	121,40
			В том числе:		
Катализатор + зола	25,4	8,4	бензин	–	16,60
Тяжелое масло	129,0	136,0	среднее масло	–	47,40
Вода	6,3	2,1	тяжелое масло	–	57,40
Водород	5,8	10,74	шлам	84,95	96,50
			Вода	10,30	11,54
			Газ	37,10	–
			Потери	8,45	5,80
Итого	266,5	257,24	Итого	266,50	257,24
1-я ступень гидрокрекинга					
Бензин	48,7	16,60	Вода	–	0,87
Среднее масло	–	47,40	Бензин (КК–150 °С)	21,24	20,10
Водород	1,84	2,38	Среднее масло	26,00	40,70
			Газ	3,30	2,24
			Потери	–	2,47
Итого	50,54	66,38	Итого	50,54	66,38
2-я ступень гидрокрекинга					
Среднее масло	26,00	40,70	Бензин (КК–150 °С)	22,60	33,30
Возврат	18,50	22,00	Возврат	18,50	22,00
Водород	0,96	1,26	Газ	4,36	8,31
			Потери	–	0,32
Итого	45,46	63,96	Итого	45,46	63,96

Таблица 5.29. Сводные показатели процесса гидрогенизации углей

Суммарный показатель	На 100 кг ОМУ		На 1000 кг бензина	
	каменный уголь	бурый уголь	каменный уголь	бурый уголь
Выход бензина (КК–150 °С), кг	534,0	438,4	–	–
Расход ОМУ, кг	–	–	1880	2280
Общий расход водорода:				
кг	143,8	76,0	270	173
$м^3$	1615	856	3030	1960
Расход водорода на реакцию:				
кг	113,7	–	213	–
$м^3$	1278	–	2400	–
Общий выход газа, кг	325,8	447,6	610	1020

5.3.6.4. ГИДРИРОВАНИЕ СМОЛ

Рассматривая термические методы переработки угля (полукоксование и коксование), мы уже упоминали о различных методах переработки смолы, и в числе этих методов был также гидрогенизационный.

Поскольку в данном разделе мы обсуждали проблемы гидрогенизационных процессов, остановимся кратко и на гидрировании смолы.

В промышленной практике наибольшее распространение получили следующие варианты гидрирования смолы: трехступенчатое гидрирование, двухступенчатое и одноступенчатое.

Трехступенчатое гидрирование смолы по аналогии с гидрированием угля включает стадию жидкофазного гидрирования на суспендированном катализаторе при давлении 22–70 МПа и температуре 475–485 °С, а затем две ступени гидрокрекинга: первую (при 30 МПа и 360–400 °С) и вторую (при 30 МПа и 380–440 °С).

По этому варианту можно перерабатывать самое различное сырье и в зависимости от параметров процесса получать различный ассортимент конечных продуктов – бензины, дизельные топлива и высококачественные мазуты.

На стадии жидкофазного гидрирования количество суспендированного катализатора в зависимости от перерабатываемого сырья колеблется от 0,3 до 2,0 % на исходное сырье. Количество твердых веществ в шламе при гидрировании смол составляет: 18–22 % (буроугольные смолы) и 25–30 % (каменноугольные смолы). Соотношение между исходным сырьем и возвратным маслом для различных условий процесса может меняться от 40:60 до 65:35.

Смолы, содержащие менее 4 % асфальтенов, можно перерабатывать при 20 МПа, а смолы, содержащие более 4 % асфальтенов и 20 % фенолов, – при 30 МПа. При повышенных содержаниях асфальтенов смолы, как и тяжелые нефтяные остатки, следует перерабатывать при 60–70 МПа.

Обе ступени гидрокрекинга на стационарном катализаторе осуществляются аналогично описанным ранее (см. разделы 5.3.6.2 и 5.3.6.3).

Двухступенчатое гидрирование ведется на стационарных катализаторах:

- 1-я ступень – на сульфиде вольфрама при давлении 30 МПа и температуре 400–420 °С;
- 2-я ступень – на катализаторе, содержащем 10 % сульфида вольфрама и 90 % носителя – алюмосиликата, при давлении 30 МПа и температуре 375–400 °С.

Чтобы на поверхности катализатора не было отложений твердых веществ, в исходном сырье должно быть менее 4 мг/л зольных веществ и не более 0,01 % механических примесей. Если содержание асфальтенов в смоле больше 3 %, то необходимо вести процесс при давлении не 30, а 70 МПа.

Одноступенчатое гидрирование ведется также на стационарном катализаторе (сульфиде вольфрам) при температуре 340–400 °С и давлении 30 МПа. Требования, предъявляемые к исходному сырью, в этом случае аналогичны требованиям при двухступенчатом гидрировании.

Таблица 5.30. Условия и сводные материальные балансы гидрогенизации первичных смол при давлении 30 МПа по трем разным схемам

Показатели	Трехступенчатая схема			Двухступенчатая схема	Одноступенчатая схема
	первая ступень	вторая ступень	третья ступень		
Условия процесса					
Температура, °С	465–470	360–440	380–450	375–450	340–400
Производительность, т/(м^3·ч):					
по рабочей смеси	1,0	0,8	0,85	–	–
по свежему сырью (смола)	0,4	–	–	0,4	0,4
Количество газа и рабочего сырья, м^3/т	700–1000	3800	1550	2300	2500
Массовое соотношение свежего сырья и возвратного масла	0,54:0,46	–	0,6:0,4	–	–
Сводный материальный баланс					
Поступило, кг:					
свежее сырье	1000	–	–	1000,00	1000,00
водород	97,7	–	–	84,80	32,60
катализатор	9,2	–	–	–	–
Итого	1106,9			1084,80	1032,60
Получено, кг:					
бензин (КК–200 °С)	646,0			369,00	122,50
сырые фенолы	15,9			–	–
реакционная вода	76,0			–	–
C_3–C_4	77,8			3,45	2,15
изобутан	11,9			–	–
$C_1 + C_2$	212,7			111,50	26,90
сероводород	12,1			–	–
дизельное топливо	–			563,00	512,50
парафин	–			–	88,20
веретенное масло	–			–	59,20
машинное масло	–			–	42,00
остаток от переработки тяжелых масел	–			–	108,50
потери	55,5			37,5	70,65
Итого	1106,9			1084,80	1032,60

В табл. 5.30 приведены условия процесса гидрирования смол по разным вариантам и сводный материальный баланс на 1 т свежего сырья.

5.3.6.5. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Проблема получения ИЖТ из твердых горючих ископаемых хотя и не является новой, но остается актуальной и на будущее, когда должна начаться массовая переработка угля, обусловленная дефицитом нефти. В этой связи целесообразно

кратко осветить имеющиеся разработки, которые представляют практический интерес.

Процесс "ИГИ" (Института горючих ископаемых РАН) представляет собой гидрирование угля в присутствии водорода и жидких нефтепродуктов, которые в данном случае используются как затирочное масло и как источник доноров водорода. Высокая реакционная способность нефтепродуктов при взаимодействии с углем заметнее проявляется в случае, если они заранее подвергались действию повышенных температур. Например, при гидрировании смеси (1:1) угля и отбензиненной нефти с НК–250 °С глубина превращения ОМУ была в 1,4 раза выше, чем при использовании смеси угля и мазута. Весьма важно и то, что в присутствии нефтепродукта процесс гидрирования идет при меньшем давлении (10 МПа) и при этом 95 %-е превращение ОМУ достигается при затрате всего 1,5 % водорода от исходного сырья. Это очень существенное обстоятельство в экономике процесса, особенно если учесть, что конечное содержание серы в продуктах гидрирования угля в присутствии нефтяных фракций не превышает 1 %.

Этот вариант процесса был всесторонне изучен на каменных и бурых углях Канско-Ачинского бассейна. Для образования пасты использовали фракции арланской, тюменской и татарской нефтей с температурой кипения выше 240–260 °С.

В качестве катализаторов испытывали молибдат аммония, сульфат двух- и трехвалентного железа и смесь этих компонентов. Катализаторы в количестве 0,1–1,0 % металла в расчете на ОМУ осаждали на измельченном угле из водных растворов солей. Их концентрация составляла 1,1 % молибдена и 15,65 % железа при соотношении раствор : уголь, равном 1:4. Соотношение уголь : пастообразователь было равно 40:65.

Как показали эксперименты, по мере увеличения количества молибдена в катализаторе значительно изменяется выход жидких продуктов и их химический состав, однако из-за ограниченности ресурсов молибдена и его высокой стоимости требуется снижать расход такого катализатора.

Из результатов гидрирования углей в смеси с арланской нефтью и антраценовой фракцией коксовой смолы в соотношении 40:60:5 следует (табл. 5.31), что степень превращения ОМУ в жидкие и газообразные продукты составляет 85–90 % при невысоком давлении и небольшом расходе водорода.

Таблица 5.31. Характеристики процесса гидрирования углей в смеси с арланской нефтью и антраценовой фракцией коксовой смолы в соотношении 40 : 60 : 5

Показатели	Каменный уголь	Бурый уголь
Расход водорода, % (от ОМУ + нефть)	2,5	3,3
Глубина превращения ОМУ, %	88,8	92,4
Выход, % (от ОМУ + нефть):		
жидкие продукты	89,4	87,2
в том числе:		
до 300 °С	42,4	42,1
выше 300 °С	57,6	45,1
газ	7,4	9,1
вода	2,0	1,3
твердый остаток	3,7	5,7

Таким образом, если подытожить результаты многих экспериментов, то выясняется, что при совместной переработке угля и нефти могут быть получены разнообразные продукты со следующим выходом (в %):

Котельное топливо	30–36
Бензин	25–29
Фенолы (C_6–C_8)	0,5–0,6
Шлам	22–26
Газ (суммарно)	10,3
В том числе C_1–C_4	7–4
Аммиак	0,4–0,6
Сероводород	0,4–0,6

Общий расход водорода в процессе составляет около 1,8 %.

При совместной переработке угля и нефти особое внимание надо уделить переработке шлама, содержащего дорогой молибденовый катализатор, который нужно извлечь и возвратить в цикл. Шлам вначале фильтруют, а остаток, содержащий 25–30 % твердых частиц, смешивают со сточными водами и полученную суспензию направляют на сжигание. Необходимо подчеркнуть, что работоспособность всего технологического комплекса ИГИ при работе на дорогом молибденовом катализаторе в значительной степени зависит от его извлечения из шлама.

Процесс "SRC" (США). Аббревиатура означает "сольвент рифайнед коал" (уголь, очищенный растворителем).

Процесс протекает без применения катализатора, при температуре 425 °С и давлении 7 МПа (парциальное давление водорода равно 5,7 МПа). В систему вводят водород в количестве 2,9 % (мас.) на ОМУ.

Исходный уголь измельчают, замешивают с затирочным маслом и эту пасту смешивают с водородом и направляют на переработку в отделение экстракции.

Продукты реакции из отделения экстракции подают на сепарацию для отделения газа от смеси жидких продуктов с твердым непрореагировавшим остатком. Остаток затем фильтрованием отделяют от жидкости и используют для целей газификации. Отделенный жидкий гидрогенизат подвергают вакуумной перегонке и получают легкое масло с концом кипения 230 °С и тяжелое затирочное масло, возвращаемое в рабочий цикл. В качестве основного продукта получают очищенный растворителем уголь с низкой температурой размягчения (около 180 °С). Такой уголь используется как высококачественное беззольное топливо или для последующего деструктивного гидрирования.

На 100 мас. ч. ОМУ при расходе водорода на химическую реакцию 2,24 мас. ч. могут быть получены следующие продукты (в мас. ч.):

Очищенный растворителем уголь	65,25
Легкое масло	12,03
Остаток после фильтрования (беззольный)	5,37
Реакционная вода	9,2
Газ:	10,0
H_2CO_2	25,8
CH_4	38,9
C_2H_6	20,3

C_3H_8	11,2
C_4H_{10}	3,8

Процесс "CFFC" (фирма "Луммус", Германия). Сущность метода – это гидрирование пасты (смесь измельченного угля и возвратного масла, фракции 315–480 °С, в соотношении 1:3) при давлении 7–14 МПа и температуре 400–455 °С в смеси с суспендированным катализатором. После охлаждения продуктов реакции до 120–200 °С и отделения в сепараторе высокого давления (СВД) гидрогенизата от газов жидкость подвергают перегонке: отделяют фракцию, выкипающую до 290 °С, а остаток от перегонки обрабатывают керосиновой фракцией с целью выделения асфальтенов, выпадающих в осадок вместе с непрореагировавшим углем. Затем в гравитационном сепараторе жидкую фазу отделяют от остатка. Жидкую фазу и остаток подвергают раздельной перегонке и получают затирочное масло, керосиновую фракцию (для выделения асфальтенов), котельное топливо в виде двух фракций (260–315 и 315–480 °С), а также остаток, выкипающий выше 480 °С.

Процесс "H-Coal" (США) осуществляют на суспендированном катализаторе в псевдоожиженном слое – на нем гидрируют угольную пасту. Процесс идет в среде ВСГ при 20 МПа и 450 °С. Кобальт-молибденовый катализатор наносят на оксид алюминия в виде цилиндриков диаметром 0,8 мм и длиной 6,4 мм, и он в псевдоожиженном состоянии заполняет 20–50 % реакционной зоны. Расход такого катализатора равен 1–2 кг на тонну перерабатываемого угля.

В процессе переработки иллинойского каменного угля по двум вариантам – с преимущественным получением жидких дистиллятов и с получением малосернистого котельного топлива – были получены следующие данные в % (в числителе и в знаменателе – данные для двух вариантов):

Углеводороды C_1–C_3	10,7/5,4
Фракции:	
C_4–204 °С	17,2/12,1
204–343 °С	28,2/19,3
343–524 °С	18,6/17,3
остаток выше 524 °С	10,0/29,5
Остаточный уголь (беззольный)	5,2/6,8
H_2O, NH_3, H_2, CO, CO_2	15,0/12,8
Всего продуктов (100 % угля + водород)	104,9/103,2
Содержание серы в жидком продукте, %	0,19/0,43

Процесс "СОЕД-ЕМС" (США) состоит в том, что уголь вначале коксуют при температурах от 370 до 870 °С; кокс отправляют по назначению, отделяют газ, а жидкие продукты (смолу и более легкие) подвергают гидрированию при 20 МПа и 400–450 °С на никель--молибденовом катализаторе. Продукт гидрирования после дистилляции подвергают гидроочистке, гидрокрекингу и риформингу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин Ю.Ю.* Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. – М.: Химия, 1986. – 352 с.

2. *Судо М.М.* Нефти и горючие газы в современном мире. – М.: Недра, 1984. – 184 с.

3. *Мановян А.К.* Технология первичной переработки нефти и природного газа. М.: Химия, 1999. – 568 с.

4. *Ливенбук М.И., Каминский Э.Ф., Глаголева О.Ф.* О некоторых проблемах российской нефтепереработки // Химия и технология теплив и масел. – 2000. – № 2. С. 6.

5. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. Изд. 2-е // И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Биатов и др. / Под ред. В.М. Школьникова. – М.: Изд. центр "Техинформ", 1999. – 596 с.

6. *Черножуков Н.И.* Технология переработки нефти и газа. Часть 3-я. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. – М.: Химия, 1978. – 424 с.

7. *Мановян А.К.* Технология нефти и природного газа: Учебное пособие. – Астрахань: Изд. АГТУ, 1998. – 280 с.

8. Справочник нефтехимика. Т. 1. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.

9. Химия нефти / Ю.В. Поконова и др. / Под ред. Э.И. Сюняева. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.

10. Химия нефти и газа / А.И. Богомолов, А.А. Гайле и др. / Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1881. – 359 с.

11. *Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рощин Ю.Н.* Производство парафинов. – М.: Химия, 1973. – 220 с.

12. *Татевский В.М.* Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 412 с.

13. Справочник химика. Т.1. – Л.: Химия, 1971. – 1071 с.

14. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Изд. 2-е. – М.: Наука, 1972. – 720 с.

15. *Обельницкий А.М.* Топливо и смазочные материалы. – М.: Высшая школа, 1982. – 208 с.

16. Annual book of ASTM standarts, Part 23. Petroleum products and lubricants.

17. *Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков Н.П.* Переработка нефтяных и природных газов. –М.: Химия, 1981. – 472 с.

18. *Гриценко А.И., Александров И.А., Галанин И.А.* Физические методы переработки и использования газа. – М.: Недра, 1982. – 224 с.

19. *Бекиров Т.М.* Первичная переработка природных газов. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

20. *Балыбердина И.Т.* Физические методы переработки и использования газа. – М.: Недра, 1988. – 248 с.

21. *Теплов С.М., Берлин М.А., Борисенко Е.К.* Переработка нефтяных газов с высоким содержанием сернистых соединений за рубежом. Обзорн. информ. – М.: ВНИИОЭНГ. Вып. 22 (129). – 1986. – 43 с.

22. *Мазгаров А.М. и др.* Внедрение процесса очистки газов от сероводорода с получением элементарной серы // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – № 12. – С. 31.

23. *Мановян А.К., Хачатурова Д.А., Лозин В.В.* Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей. – М.: Химия, 1984. – 240 с.

24. *Расчеты* основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник / Под ред. Е.Н. Судакова. – М.: Химия, 1979. – 568 с.

25. *Рудин М.Г., Драбкин А.Е.* Краткий справочник нефтепереработчика. – М.: Химия, 1980. – 328 с.

26. Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко, М.Г. Рудина. – Л.: Химия, 1986. – 648 с.

27. *Сюняев З.И.* Нефтяной углерод. – М.: Химия, 1980. – 272 с.

28. *Молоканов Ю.К.* Процессы и аппараты нефтепереработки. – М.: Химия, 1980. – 408 с.

29. *Скобло А.И., Трегубова И.А., Молоканов Ю.К.* Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1982. – 584 с.

30. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. – М.: Химия, 1980. – 232 с.

31. *Садыков А.Н., Дияров И.Н., Харламов В.А.* Комплексная переработка природного битума // В сб. тез. докл. Всесоюзной конференции по химии нефти. – Томск: АН СССР, 1988. – С. 18–19.

32. *Яковлев В.С.* Хранение нефтепродуктов. Проблемы защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1987. – 152 с.

33. *Мановян А.К.* Методы определения фракционного состава нефтей в области высоких температур кипения // В сб. тез. докл. Всесоюзной конференции по химии нефти. – Томск: АН СССР, 1988. – С. 71–72.

34. *Мановян А.К., Хаджиев Сул.Н., Лозин В.В., Апринцев В.Л.* О классификации вакуумсоздающих систем промышленных АВТ // В сб.: Исследование нефтей и нефтепродуктов. Процессы первичной их переработки. Вып. XXXII. – М.: Химия, 1978. – С. 88.

35. *Рогачев С.Г., Глаголева О.Ф.* Новое в процессе вакуумной перегонки нефтяного сырья. – М.: ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 1999. – 55 с.

36. *Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р.* Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. – М.: Химия, 1987. – 224 с.

37. *Сафиева Р.З.* Физико-химичеекие основы технологии переработки нефти. – М.: Химия. 1998. – 448 с.

38. *Тараканов Г.В., Морозов В.А., Мановян А.К.* Промышленное получение дизельных фракций для производства жидких парафинов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 55 с.

39. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтеперaботке. – М.: Химия, 1981. – 352 с.

40. А.с. 394409 СССР, Мки^3 G10g 7/00. Установка первичной перегонки нефти // БИ. 1973. № 34.

41. А.с. 438675 СССР, Мки^3 CO1g 7/00. Способ первичной перегонки нефти // БИ. 1975. № 29.

42. А.с. 413863 СССР, Мки^3 BO1d 3/00. Способ первичной перегонки нефти // БИ, 1974. № 4. С. 175.

43. А.с. 517620 СССР, Мки^3 CO1g 7/00. Способ вакуумной перегонки нефтяного сырья // БИ. 1976, № 22.

44. А.с. 420315 СССР, Мкл^2 BO1d 45/00. Каплеотбойник // БИ.1974. № 11.

45. А.с. 486764 СССР, Мки^3 BO1d 45/12. Сепарирующее устройство // БИ, 1976. № 37.

46. А.с. 673311 СССР, Мки^3 BO1L 7/00, BO1D 3/02. Лабораторная перегонная установка // БИ. 1979. № 26.

47. А.с. 806050 СССР, Мки BO1D 3/00. Способ перегонки высококипящих веществ и колба Мановяна для его осуществления // БИ. 1981. № 7.

48. А.с. 732360 СССР, Мки C10G 7/00. Способ разделения продуктов каталитического крекинга // БИ. 1980. № 17.

49. А.с. 1273338 СССР, Мки C10G 7/00. Способ разделения продуктов каталитического крекинга // БИ. 1986. № 44.

50. А.с. 1490140 СССР, Мки C10G 7/00. Способ разделения продуктов каталитического крекинга // БИ. 1989, № 24.

51. А.с. 1086007 СССР, Мки C10G 35/04. Способ гидроочистки топлив // БИ. 1984. № 14.

52. А.с. 1243804 СССР, Мки BO1J 8/18, 4/00. Устройство для ввода катализатора в реактор // БИ. 1986, № 26.

53. А.с. 1382489 СССР, Мки BO1J 8/24. Устройство для ввода катализатора в реактор // БИ. 1988, № 1.

54. А.с. 1494968 СССР, Мки BO1J 8/18. Устройство ввода сырья в реактор // БИ. 1989. № 27.

55. А.с. 1376555 СССР, Мки C10G 65/14. Способ получения сырья для каталитического крекинга // БИ. 1987. № 28.

56. А.с. 1447840 СССР, Мки C10G 57/00. Способ переработки нефти // БИ. 1988. № 48.

57. А.с. 1616968 СССР, Мки C10G 67/04. Способ переработки нефтяных остатков // БИ. 1990, № 48.

58. *Мановян А.К.* Технология моторных топлив из альтернативных источников сырья: Учебное пособие. – Астрахань: Изд. АГТУ, 1998. – 108 с.

59. *Камнева А.И., Платонов В.В.* Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. – М.: Химия, 1990. – 288 с.

60. Справочник азотчика. Изд. 2-е, перераб. – М.: Химия, 1986. – 512 с.

61. А.с. 1410996 СССР, Мки B10D 3/08, 3/22. Способ перегонки смесей широкого фракционного состава и устройство для его осуществления // БИ. 1988. № 27.

Учебное издание

Мановян Андраник Киракосович

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Учебное пособие для вузов

Компьютерная верстка *В. П. Манышев*

Подписано в печать 12.04.04. Формат 70×100[1]/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Гарнитура Ньютон. Усл. печ. л. 37,05. Уч.-изд. л. 35,42.
Изд. № 054. Тираж 3000 экз. Заказ 3492.

ООО «Издательство «КолосС», 101000, Москва, ул. Мясницкая, д. 17.
Почтовый адрес: 129090, Москва, Астраханский пер., д. 8.
Тел. (095) 280-99-86, тел./факс (095) 280-14-63, e-mail: koloss@koloss.ru,
наш сайт: www.koloss.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ГУП Брянское областное полиграфическое объединение,
241019, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, 40

